STUDIEN

ÜBER

DAS FREIE RHODAN

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

ERIK SÖDERBÄCK

UPPSALA 1918
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

STUDIEN

ÜBER

DAS FREIE RHODAN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

MIT GENEHMIGUNG
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION
DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
ZU UPSALA

ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

ERIK SÖDERBÄCK
LIC. PHIL., S.-N.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 6. APRIL 1918 10 UHR VORMITTAGS
IM HÖRSAALE DES CHEMISCHEN INSTITUTS STATTFINDEN

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

UPPSALA 1918
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

INHALT

Seite

Vorwort v
Geschichtliches 1

Erster Abschnitt. **Darstellung von freiem Rhodan.**
Kap. I. *Einwirkung von Jod auf Rhodanide* 9
A. Jod und Silberrhodanid 9
B. » » Quecksilberrhodanid 15
Kap. II. *Einwirkung von Brom auf Rhodanide* 16
A. Darstellung und Eigenschaften der Rhodanlösungen 16
B. Spontane Zersetzung der Rhodanlösungen 23
Verhalten der amorphen Umwandlungsprodukte zu Cyankalium 25
Kap. III. *Darstellung von Rhodan aus Chlor und Rhodanid* 26
Kap. IV. *Isolierung des freien Rhodans* 28
A. Vorversuche 28
B. Darstellung von kristallisiertem Rhodan . 32
Verhalten des flüssigen Rhodans zu Gold . 37

Zweiter Abschnitt. **Chemische Charakteristik des freien Rhodans.**
Allgemeines 39
Kap. I. *Rhodan und Metalle* 41
Zink 43
Kadmium 44
Quecksilber 46
Aluminium 48
Zinn 51
Phosphor 56
Arsen 59
Antimon 62
Eisen 63
Mangan 67
Nickel 67
Kobolt 67
Silber 68
Gold 69
Kap. II. *Rhodan und metallorganische Verbindungen* . . 70
I. Quecksilberphenyl 72
II. Zinkäthyl 75

		Seite
Kap. III.	*Rhodan und aromatische Amine*	77
	I. Anilin	78
	II. Dimethylanilin	84
	III. Diphenylamin	87
	IV. Triphenylamin	89
Kap. IV.	*Rhodan und Phenol*	91
	Überführung des Rhodananilins in Rhodanphenol	95
Kap. V.	*Oxydationswirkungen des freien Rhodans*	97
	I. Gleichgewichte zwischen Jod und Rhodan	97
	II. Rhodan und Kadmiumjodid	100
	III. Rhodan und Rhodanüre	101
	A. Quecksilberrhodanür	101
	B. Zinnrhodanür	103
	C. Kupferrodanür	106
	IV. Rhodan und Wasser	107
Kap. VI.	*Rhodan und Cyanide*	110
Kap. VII.	» » *Stickoxyd*	117
Kap. VIII.	» » *Chlorwasserstoff*	127
	I. Allgemeines	127
	II. Experimentelles	129
	III. Über die Struktur der neuen Verbindungen	135

Zur Frage von der Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften des freien Rhodans 145

VORWORT.

Die vorliegende Arbeit ist im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium in den Jahren 1911—1917 ausgeführt worden.

Von den Ergebnissen der Untersuchung sind vorher keine veröffentlicht worden, ein Umstand, der vielleicht auffällig erscheint aber von einem Wunsch, das bisher völlig zerschlossene Arbeitsgebiet mir selbst möglichst lange aufzubewahren, bestimmt worden ist.

Den Direktoren des chemischen Instituts während der Zeit, worauf sich meine Arbeit erstreckt, den Herren Professoren Dr. O. Widman und Dr. D. Strömholm erlaube ich mir für die grosse Liebenswürdigkeit womit sie mir Material zur Verfügung gestellt haben sowie für meine Anstellung als Assistent beim anorganisch chemischen Laboratorium, wodurch die Durchführung dieser Untersuchung überhaupt ermöglicht worden ist, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Besonders wertvolle Ratschläge praktischer Art verdanke ich den Herren Lic. Phil. N. von Zweigbergk und Dr. Phil. S. Bodforss.

Die sprachliche Durchsicht des Manuskripts ist von Herrn Lektor Dr. E. A. Meyer besorgt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht diesen Herren hier meinen ergebensten Dank zuzusagen.

Upsala im Februar 1918.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523715_0012

Geschichtliches.

Mit der Entdeckung des Cyans durch Gay-Lussac im Jahre 1815 beginnt in der Geschichte der organischen Chemie eine Epoche, die mit Recht die Zeit der Radikale genannt werden kann.

Der Radikalbegriff wurde in der Wissenschaft durch Lavoisier eingebürgert, der, seine anorganisch chemischen Anschauungen auf die organische Chemie übertragend, die organischen Verbindungen als Oxyde von Atomgruppen, sogenannten Radikalen auffasste. Die Radikale übernahmen demnach in den organischen Stoffen die Rolle der Metalle in den anorganischen.

Von Berzelius und namentlich von Liebig erfuhr die Radikaltheorie eine weitere Entwicklung und Vertiefung. Beide Forscher waren davon überzeugt, dass die Radikale nicht nur imaginäre Gebilde in den chemischen Verbindungen darstellten, sondern dass ihnen eine reale Existenz zukäme.

Liebig war der erste, der eine präzise Formulierung des Radikalbegriffes gab. "Wir nennen Cyan ein Radikal", sagt er,[1] weil es 1. der nicht wechselnde Bestandteil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2. sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil 3. sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten lässt durch Äquivalente von anderen einfachen Körpern".

Indessen waren von den vermeintlichen Radikalen kaum ein einziges mit Sicherheit isoliert worden, was bei vielen

[1] Ann. Chem. u. Pharm. **25**, 1 (1837).

Chemikern Zweifel an der wahren Existenz der Radikale erregte. Besonders seitens der französischen Schule wurde Widerspruch gegen die Annahme von der realen Existenz der Radikale erhoben und dagegen die Ansicht verfochten, dass diese je nach der Umsetzungsweise der Stoffe verschieden seien.

Die vielen Misserfolge bei den Versuchen zur Darstellung der freien Radikale boten daher dieser Auffassungsweise nach nichts Überrachendes dar.

In Gay-Lussacs *Cyan* hatte man freilich ein Beispiel eines Radikals in Freiheit, es blieb aber dieses lange einzelstehend und ihm wurde übrigens wenig Beweiskraft zuerkannt, zumal die Cyanverbindungen noch nicht ihren rechten Platz unter den organischen Verbindungen gefunden hatten.

Der erste eigentliche Beweis für die Existenz einer fixen Atomgruppe in organischen Verbindungen wurde im Jahre 1832 von Liebig und Wöhler geliefert. In ihrer Abhandlung *"Über das Radikal der Benzoësäure"*[1] wurde in überzeugender Weise das Vorkommen des Radikals *Benzoyl* in Benzoësäure und verwandten Verbindungen nachgewiesen.

Diese Benzoylstudie Liebigs und Wöhlers erhielt eine ausserordentliche Bedeutung nicht nur für die Radikalforschung, die dadurch in die rechte Bahn gelenkt wurde, sondern auch für die organisch chemische Forschung überhaupt.

Die Untersuchung Liebigs über Benzoyl war indessen keineswegs die Erstlingsarbeit dieses Forschers auf dem Gebiete der Radikale, schon seit mehreren Jahren hatte er den Cyanverbindungen seine Aufmerksamkeit gewidmet. Eine Frucht davon war u. a. die schöne Entdeckung der Isomerie der *Knallsäure* und der *Cyansäure* im Jahre 1823.

Eine Arbeit auf demselben Gebiete von weniger durchgreifender Bedeutung, die jedoch für uns von ganz besonderem Interesse ist, war ein Versuch, das dem Cyan analoge *Sulfocyanradikal* zu isolieren.

---

[1] Ann. Chem. u. Pharm. **3**, 249.

Die Sulfocyanverbindungen waren im Jahre 1808 von dem Engländer Porrett[1] entdeckt worden, die Feststellung ihrer empirischen Zusammensetzung unternahm Berzelius. Dieser fasste die Sulfocyanide als Verbindungen eines Radikals *Sulfocyan,* aus gleich vielen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelatomen bestehend, auf. Mit Bezug auf die Farbe des sehr charakteristischen Eisenoxydsalzes wurde dieses Radikal von Berzelius *Rhodan* genannt und seine Salze demgemäss *Rhodanide.*

Dieses Rhodanradikal zu isolieren unternahm Liebig im Jahre 1829.

Die Ergebnisse seiner Versuche wurden in Poggendorffs Annalen veröffentlicht.[2] Seine Abhandlung: *Über einige Produkte welche durch die Zersetzung mehrerer Salze vermittels Chlor erhalten werden*" enthält u. a. einen Bericht über einige Experimente über die Einwirkung des Chlors auf Silber-, Blei- und Kaliumrhodanide.

Die beiden erstgenannten wurden in einem Glasrohre, durch welches das Gas geleitet wurde, der Einwirkung des Halogens unterworfen. Ohne äussere Wärmezufuhr trat dabei Reaktion ein, die sich in einer ziemlich starken Erhitzung des Rohres und in Farbenwechsel der Substanz von weiss zu zinnoberrot kundgab. In die kälteren Teile des Rohres destillierten ausserdem *Cyanurchlorid* $(CN)_3Cl_3$ und *Chlorschwefel* S_2Cl_2 über, damit eine Sprengung der Rhodangruppe durch die Einwirkung des Chlors anzeigend.

Eine Substanz von der empirischen Formel des Rhodans konnte indessen unter den Reaktionsprodukten nicht erfasst werden.

Das *Rhodankalium* wurde der Einwirkung des Chlors teils in geschmolzenem Zustande und teils in wässeriger Lösung ausgesetzt. Die Schmelze färbte sich bei Einwirkung von Chlorgas sofort gelb, wonach sie sich aufblähte, immer dickflüssiger wurde und zuletzt erstarrte.

---

[1] Phil. Trans. 1814, 527. Schweigger J. f. Ch. **17**, 258.
[2] Pogg. **15**, 548.

In einem gewissen Augenblicke wurde ein roter Dampf ausgestossen, der sich zu einem roten Pulver verdichtete.

Die bei der Analyse dieser roten Substanz gefundenen Schwefelzahlen waren etwas höher als die für SCN berechnete 55,21 %; sie schwankten zwischen 57,07 % und 67,09 %, woraus Liebig den Schluss zog, dass das rote Sublimat ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellte.

In verdünnten wässerigen Lösungen von *KSCN* wurde beim Einleiten von Chlor nichts ausgefällt, aus heissen konzentrierten dagegen schied sich ein gelber amorpher Körper aus. Die bei der Analyse desselben gefundenen Prozentzahlen stimmten mit den für Rhodan berechneten recht gut überein, weshalb Liebig den Schluss ziehen zu können glaubte, er hätte das Rhodanradikal wirklich isoliert.

Aus qualitativen Versuchen mit dem neuen Körper ging indessen hervor, dass dieser ganz unerwartete Eigenschaften besass.

So erwies es sich beispielsweise, dass er in allen gewöhnlichen Solvenzien unlöslich, dagegen in konzentrierter Schwefelsäure löslich war. Er war ferner völlig unflüchtig, was in der Tat bei Liebig ein wenig Bedenken betreffs der Identität mit freiem Rhodan erregt zu haben scheint; wenigstens findet er sich veranlasst hervorzuheben, dass, wenn das Rhodan wirklich flüchtig sei, es sicher nicht einem Berzelius oder einem Davy entgangen wäre.

Die Reaktion zwischen Chlor und konzentrierten wässerigen Rhodankaliumlösungen wurde später von anderen Forschern näher verfolgt. Die Ergebnisse dieser Versuche wichen indessen von demjenigen Liebigs ab. Es stellte sich nämlich heraus, dass die Zusammensetzung der gelben amorphen Substanz nicht konstant war, sondern innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankte, ferner dass die Substanz ausser Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel auch *Sauerstoff* und *Wasserstoff* enthielt. Der Körper konnte demnach nicht einheitlich sein.

Liebig selbst gab auch später (1844) zu, *"der soge-*

nannte Schwefelcyan sei höchstwahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen".

Körper denjenigen ähnlich, die aus Rhodankalium und Chlor in wässeriger Lösung erhalten werden, sind später aus demselben Rhodanid durch Einwirkung der verschiedensten oxydierenden Agenzien, wie Salpetersäure, Permanganat, Persulfat, Wasserstoffperoxyd, gewonnen worden.

Von älteren Forschern, die sich dem Studium dieser, in der chemischen Litteratur als *Pseudorhodan* bezeichneten Verbindungen gewidmet haben mögen Wöhler, Laurent, Gerhardt und Glutz erwähnt werden; in jüngerer Zeit sind sie namentlich von Goldberg[1] bearbeitet worden.

Nach den Liebigschen Versuchen das freie Rhodan zu isolieren, vergingen etwa drei Jahrzehnte, ehe diese Aufgabe von anderer Seite angegriffen wurde.

Im Jahre 1861 erschien in Liebigs Annalen eine Untersuchung von F. Linnemann,[2] deren Zweck die Herstellung des vermeintlichen Anhydrids der Sulfocyansäure $(CN)_2S$ war.

Dieselbe Verbindung, die ja auch als *Cyansulfid* formuliert werden konnte, war inzwischen schon von Lassaigne[3] als Produkt der Einwirkung von *Schwefelchlorür* SCl_2 auf *Quecksilbercyanid* beobachtet worden.

Der Befund Lassaignes wurde indessen von vielen Chemikern recht misstrauisch aufgenommen. Es gelang indessen Linnemann durch Einwirkung einer ätherischen Jodcyanlösung auf Silberrhodanid eine in rhombischen Blättern kristallisierende Substanz darzustellen, deren empirische Formel und Eigenschaften mit denjenigen des Cyansulfids von Lassaigne völlig identisch waren.

Jodcyan und Rhodansilber setzen sich also in Äther nach der Gleichung:

[1] Journ. f. pr. [2], **63**, 465, **64**, 166, 439 (1901).
[2] Ann. **120**, 44.
[3] Ann. Ch. [2], **39**, 117.

$$J.CN + AgSCN = AgJ + CN.SCN$$

um.

Das Ergebnis seiner Versuche zur Herstellung des Cyansulfids veranlasste Linnemann auch die Synthese des Radikals der Rhodanwasserstoffsäure in Angriff zu nehmen.

Es wurde für diesen Zweck Rhodansilber der Einwirkung von in Äther gelöstem Jod ausgesetzt.

Der zu erwartende Vorgang wird durch die Gleichung:

$$J_2 + 2\,AgSCN = 2\,AgJ + 2\,SCN$$

wiedergegeben.

Beim Schütteln der Jodlösung mit dem Rhodanid wurde augenblicklich Jodsilber gebildet, und ausserdem eine leichtflüchtige rotbraune Flüssigkeit, die ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht näher untersucht wurde.

Auch wenn AgSCN in Überschuss zugegen war, war die sich ergebende Lösung immer von Jod braun gefärbt.

Bezüglich der Natur des in der Lösung eingehenden, bei der Reaktion hervorgebrachten Körpers war Linnemann der Meinung, dass dieser mit einem *Jodcyansulfid* JCNS identisch sei.

Als die rotbraune Lösung einige Zeit aufbewahrt wurde, setzte sich in derselben in reichlicher Menge ein gelber amorpher Körper ab, der ausser den Elementen des Rhodans auch *Wasserstoff* enthielt.

Die Herstellung des von Linnemann gesuchten Cyandisulfids war auch das Ziel einer Untersuchung von R. Schneider vom Jahre 1866.[1]

S. ging von *Chlorschwefel* S_2Cl_2 aus, den er in Schwefelkohlenstofflösung mit *Silbercyanid* behandelte.

Der erwartete Verlauf der Einwirkung wird durch die Gleichung:

(a) $$S_2Cl_2 + 2\,AgCN = 2\,AgCl + S_2(CN)_2$$

[1] Pogg. Ann. **129**, 634.

versinnlicht. Beim Schütteln der Chlorschwefellösung mit dem Cyanid konnte nun Schneider in der Tat eine energische Einwirkung der Komponenten auf einander von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, beobachten. Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Produkt der Umsetzung wurde als *Chlorsilber* identifiziert, und aus der Lösung wurden bei Abkühlung farblose, glänzende Kristalle von einem äusserst penetranten, zu Tränen reizenden Geruch abgeschieden.

Die kristallisierte Substanz erwies sich als recht unbeständig, bei Aufbewahren färbte sie sich auch bei Ausschluss von Feuchtigkeit und Tageslicht rasch gelb.

Die Analyse eines frisch bereiteten Präparats ergab eine dem Cyanbisulfid entsprechende Zusammensetzung.

Eine später vorgenommene mikroskopische Untersuchung der Kristalle zeigte indessen, dass diese nicht einheitlich waren.

Es konnten nämlich unter dem Mikroskope zwei Kristallformen unterschieden werden, teils rhombische Blätter und teils zugespitzte Prismen. Es wurden nun neue Mengen der Substanz bereitet. Die bei Analysen derselben erhaltenen Werte wichen indessen von den zuerst gefundenen nicht unwesentlich ab.

Die Annahme der Identität der kristallisierten Verbindung mit Cyanbisulfid musste deshalb von Schneider aufgegeben werden, seine Bemühungen richteten sich nunmehr auf eine Isolierung der beiden kristallisierten Substanzen.

Die Ergebnisse dieser neuen, wie es scheint, mit grösster Sorgfalt durchgeführten Untersuchung wurden im Jahre 1885 veröffentlicht.[1] Das Resultat der Revision ist dahin zusammenzufassen, dass die in rhombischen Blättern erhaltene Substanz mit dem *Cyansulfid* $(CN)_2S$ von Lassaigne und Linnemann identisch war, während der in Prismen anschiessende Körper sich als *Cyantrisulfid* $(CN)_2S_3$ herausstellte.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Chlorschwefel und Silbercyanid ist mithin nach Schneider folgendermassen zu interpretieren:

[1] Journ. f. pr. Ch. [2], **32**, 187.

1 Mol. S_2Cl_2 und 2 Mol. AgCN setzen sich mit einander um, wobei nach Gleichung (a) (S. 6) 1 Mol. Cyanbisulfid $S_2(CN)_2$, gebildet wird.

2 Mole dieser Verbindung zerfallen aber sofort in 1 Mol. $(CN)_2S$ und 1 Mol. $(CN)_2S_3$ nach der Gleichung:

$$2\,S_2(CN)_2 = (CN)_2S + (CN)_2S_3.$$

In dem bei der Kristallisation der Reaktionsflüssigkeit abgeschiedenen Kristallgemenge ist das Verhältnis der Cyansulfidmengen offenbar von der Konzentration der verwendeten Chlorschwefellösung abhängig, da ja $(CN)_2S$ und $(CN)_2S_3$ nicht ganz dieselbe Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff haben können. Dieses Verhältnis soll ferner auch von der Kristallisationstemperatur abhängen. Da nun die ersten Analysenzahlen Schneiders mit der Formel $(CN)_2S_2$ gute Übereinstimmung zeigten, muss dies entweder Analysenfehlern oder auch dem Umstande, dass die Analysenprobe zufällig auf ein Mol. $(CN)_2S$ ein Mol. $(CN)_2S_3$ enthielt, zugeschrieben werden.

Bei den jetzt geschilderten Versuchen, das freie Rhodan zu isolieren, konnte in keinem einzigen Falle eine wohldefinierte chemische Verbindung von dessen empirischer Formel erfasst werden.

Es ist indessen Klason[1] gelungen, eine solche Verbindung darzustellen und zwar durch Oxydation von *Trithiocyanursäure* $(HSCN)_3$ mit Jod bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat.

Das Oxydationsprodukt *Cyanurdisulfid*

$$(CN)_3S_3 \,.\, S_3(CN)_3$$

wird als ein weisser, der gefällten Tonerde ähnlicher Niederschlag erhalten.

Beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure liefert der Körper *Cyanursäure, Schwefel* und *Schwefelwasserstoff,* womit er als ein Cyanursäurederivat genügend charakterisiert ist.

Was Cyanurdisulfid mit dem freien Rhodan gemeinsam hat, beschränkt sich somit auf die empirische Zusammensetzung.

---

[1] Journ. f. pr. Ch. [2], **33**, 120.

Erster Abschnitt.

Darstellung von freiem Rhodan.

Kap. I. Einwirkung von Jod auf Rhodanide.

A. Jod und Silberrhodanid.

Meine eigenen Versuche, das freie Rhodan zu synthetisieren, über welche jetzt berichtet werden soll, schliessen sich dem oben geschilderten Versuche Linnemanns, aus Jod und Rhodansilber in Äther Cyandisulfid darzustellen, an.[1]

Es geht aus der Abhandlung Linnemanns in keiner Weise hervor, dass er bei seinem Versuche besonders gereinigten Äther verwendet hätte, und ich benutzte daher, als ich den Versuch wiederholte, gewöhnlichen käuflichen Äther.

Die Angaben Linnemanns konnten dabei in der Tat in jeder Hinsicht bestätigt werden.

Beim Schütteln einer ätherischen Jodlösung mit AgSCN wurde eine rasche Schwächung der Farbe bemerkt, und nach kurzer Zeit blieb die Intensität derselben bestehen. Neue Mengen von AgSCN brachten keine Veränderung der Farbe hervor, weshalb es schien, als ob ein Gleichgewicht zwischen Jod und einer bei der Reaktion entstandenen Verbindung eingetreten wäre.

Es wurden Versuche mit Jodlösungen von verschiedener Konzentration gemacht, die Stärke derselben schwankte zwischen 1 N und $^1/_{10}$ N. Je grösser die Konzentration der anfänglichen Jodlösung war, um so grösser war auch, wie zu erwarten, die Farbeinintensität der Gleichgewichtslösung.

[1] Über einen früheren Versuch wird später berichtet werden.

Bei den später vorgenommenen Versuchen wurde stets absoluter Äther verwendet um dadurch etwaige Komplikationen des Reaktionsverlaufs infolge der im Rohäther enthaltenen Verunreinigungen, wie Wasser und Alkohol, zu vermeiden.

Die Reaktionsvorgänge in gewöhnlichem und absolutem Äther unterscheiden sich vorwiegend durch eine etwas grössere Geschwindigkeit im ersteren; die mit absolutem Äther erzeugten Lösungen erwiesen sich zudem als etwas stabiler als die übrigen.

Wie schon von Linnemann beobachtet wurde, setzen die bei der Einwirkung von Jod auf Silberrhodanid erhaltenen Lösungen beim Aufbewahren gelbe, amorphe Körper ab. Ich habe indessen auf ein näheres Studium derselben verzichtet.

Bevor ich mich einer eingehenden Untersuchung der chemischen Beziehungen der so gewonnenen Lösungen zuwandte, hielt ich es für ratsam, zunächst den Überschuss von Jod zu entfernen.

Zu diesem Zweck musste indessen ein Reagens aufgefunden werden, das nur das Jod und nicht die übrigen Bestandteile der Lösung angriffe.

Mit metallischem Quecksilber gelang es zwar das Jod als unlösliches Jodid zu beseitigen, wie später dargetan werden soll, wird aber dabei zum grossen Teil das in Lösung befindliche Reaktionsprodukt verzehrt.

Ein besseres Entfärbungsmittel als Quecksilber gelang es mir nicht aufzufinden, weshalb ich zur Benutzung desselben genötigt war. Die Lösungen wurden indessen nicht völlig entfärbt, sondern nur so viel vom Jod entfernt, dass die Lösungen hell gelbbraun erschienen.

Beim Studium des chemischen Verhaltens der Lösungen ging ich von der sehr nahe liegenden Annahme aus, dass das lösliche Reaktionsprodukt freies Rhodan sei und als solches in den Lösungen existiere. Es sollte somit nach der Gleichung:

$$J + AgSCN = AgJ + SCN$$

gebildet sein. Bezüglich des chemischen Charakters dieses freien Rhodans war von vornherein nichts Sicheres bekannt; die überaus grossen Analogien der meisten anorganischen Rhodanide mit den entsprechenden Halogeniden deuteten jedoch darauf hin, dass freies Rhodan, wenn es nun erfasst werden konnte, die grösste Ähnlichkeit mit den Halogenen aufweisen würde.

Es liess sich also prognostizieren, dass die von Jod freien Lösungen in ihrem chemischen Verhalten stark an ein schwächeres Halogen wie Jod erinnern würden.

Als ich zu einer vorläufigen Untersuchung der Lösungen in chemischer Hinsicht überging, wurden sie deshalb mit solchen Stoffen in Reaktion gebracht, mit denen das Rhodan als Halogen charakteristische Verbindungen geben musste. Derartige Reagenzien waren Haloidsalze, Metalle, u. s. w.

In wässerigen Lösungen von Chloriden und Bromiden wurde von den ätherischen Lösungen keine Veränderung hervorgebracht, die auf eine chemische Reaktion mit dem Haloidsalze hindeutete, dagegen wurde in wässerigen Jodidlösungen sofort Braunfärbung durch freies Jod erzeugt. Eine absolut alkoholische Kadmiumjodidlösung wurde ebenfalls beim Schütteln mit der Ätherlösung momentan braunrot gefärbt, und auch schwerlösliche Jodide, wie PbJ_2, AgJ und HgJ_2 reagierten in derselben Weise.

Auch Metalle wurden von den Lösungen angegriffen. Untersucht wurden in dieser Hinsicht *Eisen* und *Quecksilber*.

Als ein wenig von der Ätherlösung mit Eisenpulver geschüttelt wurde, trat sogleich die für *Eisenrhodanid* $Fe(SCN)_3$ charakteristische rotviolette Färbung ein; nach wenigen Augenblicken war diese so intensiv, dass die Flüssigkeit undurchsichtig wurde.

Beim Schütteln der Lösungen mit metallischem *Quecksilber* zerfiel das Metall zum Teil in ein graues Pulver, und es entstand ein grauweisser Niederschlag. Das Schütteln wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung nicht weiter die soeben erwähnte Färbung mit Eisen gab.

Das Quecksilber und die grauweisse Substanz wurden nach dem Separieren von der Lösung zwecks Nachweisen von bei der Reaktion etwa gebildetem $Hg(SCN)_2$ mit Wasser ausgekocht und das Wasser mit H_2S behandelt.

Es trat dabei nur eine schwache Braunfärbung auf, was die Abwesenheit von löslichen Quecksilberverbindungen anzeigte. Nun besitzt $Hg(SCN)_2$ eine recht grosse Löslichkeit in heissem Wasser, sodass die Abwesenheit dieser Verbindung in der Reaktionsmasse festgestellt war.

In der Absicht zu ermitteln, ob überhaupt eine Rhodanverbindung des Quecksilbers bei der Reaktion entstanden war, wurde das grauweisse Reaktionsprodukt in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei es ziemlich rasch in HgS umgewandelt wurde.

In der wässerigen Lösung konnten nach dem Filtrieren und Vertreiben von H_2S mit CO_2 grosse Mengen von HSCN mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden.

Bei der Einwirkung der ätherischen Lösung auf Quecksilber wurde also $Hg_2(SCN)_2$ gebildet, da, wie eben dargetan, die Anwesenheit von $Hg(SCN)_2$ ausgeschlossen war.

Aus den beiden soeben geschilderten Versuchen geht hervor, dass Metalle bei Einwirkung der ätherischen Lösungen aus diesen Rhodangruppen aufnehmen, damit in Rhodanide übergehend.

Da nennenswerte Mengen Jod in den Lösungen nicht vorhanden waren, ist eine derartige Oxydation des Metalls zu Rhodanid nicht in anderer Weise zu erklären als durch eine direkte Addition des freien Rhodans zu dem Metall. Die Ergebnisse der Versuche nötigten daher zu der Annahme, dass die ätherischen Lösungen freies Rhodan enthielten.

Es war nun von einem gewissen Interesse, zu ermitteln, ob eine ähnliche Oxydation unter Anlagerung von Rhodangruppen auf andere Stoffe auszuführen war. Als Versuchsobjekt wurde *Kupferrhodanür* CuSCN, ausgewählt, teils weil dieses keine ausgesprochen reduzierenden Eigenschaften

besitzt und man also von dem Ausfall des Versuches her leicht zu einer Schätzung der Stärke des Oxydationsmittels gelangen konnte, teils wegen der grossen Verschiedenheit hinsichtlich Farbe zwischen CuSCN und der höheren Oxydationsstufe $Cu(SCN)_2$.

Da dieses schwarz, jenes aber weiss ist, musste auch eine geringfügige Oxydation des Kupferrhodanürs sich in Farbenwechsel kundgeben.

Als eine Rhodanlösung mit ein wenig trocknem CuSCN geschüttelt wurde, färbte sich das Rhodanür in der Tat sofort graulich und nach kurzdauerndem Schütteln war die Farbe in Tiefschwarz übergegangen.

Der feste Körper wurde von der Lösung separiert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Da weder CuSCN noch $Cu(SCN)_2$ sich ohne Zersetzung in den gewöhnlichen organischen Solvenzien lösen, musste auf das Separieren des schwarzen Körpers von CuSCN verzichtet werden. Das Cuprirhodanid, $Cu(SCN)_2$, besitzt indessen einige recht eigenartige Reaktionen, weshalb die Identifizierung desselben keine besonderen Schwierigkeiten bietet.

So löst es sich z. B. in konzentrierten wässerigen Lösungen von KSCN mit intensiv brauner Farbe, ferner wird es von SO_2 und anderen reduzierenden Agenzien zu CuSCN reduziert, was von einem Umschlag der Farbe von Schwarz in Weiss begleitet ist, und endlich erteilt es dem Wasser, wenn es darin suspendiert wird, eine hellgrüne Farbe und den Geruch von Cyanwasserstoff. Alle diese Reaktionen wurden nun bei dem schwarzen Körper wiedergefunden, weshalb dieser offenbar zum Teil aus $Cu(SCN)_2$ bestand.

Auch das Kupferrhodanür besitzt also die Fähigkeit, aus den Rhodanlösungen freies Rhodan aufzunehmen und in Rhodanid überzugehen.

Von erheblichem Interesse erwies sich auch das Verhalten der Rhodanlösungen gegenüber dem *Wasser*.

Im Jahre 1842 wurde von Meitzendorff[1] der Befund gemacht, dass das ebenerwähnte Kupferrhodanid, $Cu(SCN)_2$,

[1] Pogg. Ann. **56**, 89.

wenn in einer grösseren Quantität Wasser suspendiert, sich allmählich in Kupferrhodanür, CuSCN, verwandelt. In der wässerigen Lösung treten gleichzeitig HSCN, HCN und H_2SO_4 auf. Diese Säuren sind also aus der beim Übergang des Rhodanids in Rhodanür abgespalteten Rhodangruppe entstanden und zwar durch deren Zersetzung durch Wasser. Die genannten Säuren können somit als die Produkte der Reaktion zwischen freiem Rhodan und Wasser aufgefasst werden.

Wenn nun die aus Jod und AgSCN hergestellte Lösung freies Rhodan enthielt, war vorauszusehen, dass bei deren Einwirkung auf Wasser eben die drei Säuren entstehen würden. Es wurde nun dies in der Tat durch den Versuch bestätigt.

Als ein wenig von der Ätherlösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt wurde, konnten mit den üblichen Reagenzien dann HSCN, H_2SO_4 und HCN in der wässerigen Lösung nachgewiesen werden.

Es erscheint mir sehr bemerkenswert, dass eine so hohe Oxydationsstufe des Schwefels wie Schwefelsäure erreicht wird. Es spricht dies entschieden dafür, dass dem Rhodan ein ausgesprochener Halogencharakter eigen ist.

Die hier angeführten Versuche mit den aus Jod und Silberrhodanid in Äther dargestellten Lösungen liefern, wie mir scheint, sämtlich eine sehr gute Stütze für die Annahme, dass in diesen Lösungen freies Rhodan vorhanden ist.

Der Verlauf der eben erwähnten Reaktion wurde aber höchstwahrscheinlich nicht durch die Anwesenheit von Äther bedingt, und es schien mir daher wünschenswert, auch andere organische Flüssigkeiten als Lösungsmittel zu prüfen.

Es wurden in dieser Hinsicht Aceton, absoluter Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkolenstoff, Benzol, Äthylenbromid und Schwefelkohlenstoff untersucht, und tatsächlich konnte in allen diesen Solvenzien Einvirkung von Jod auf das Rhodanid beobachtet werden.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung wie auch die Gleichgewichtslage waren für die verschiedenen Flüssigkeiten etwas

verschieden; einen besonders trägen Verlauf zeigte die Reaktion in CS_2, in welchem Solvenz das Gleichgewicht zudem nicht so weit nach der Rhodanseite wie in den übrigen verschoben war.

In *Chloroform* dagegen, war die Umsetzung des Jods in Jodid so vollständig, dass nach beendeter Reaktion einer $^1/_{10}$ N-Jodlösung diese nur schwach rosafarbig war und also nur Spuren von freiem Jod enthielt. Die Beseitigung des überschiessenden Jods konnte daher in den Chloroformlösungen gänzlich vernachlässigt werden.

Die in den soeben erwähnten Solvenzien hergestellten Rhodanlösungen schlossen sich in chemischer Hinsicht den ätherischen vollends an, sie gaben mit Jodiden, *Fe, Hg, CuSCN* und H_2O dieselben charakteristischen Verbindungen wie diese, nur dass die Einwirkung auf Fe in solchen Solvenzien, in denen $Fe(SCN)_3$ unlöslich ist, erst dann einsetzte, wenn die Lösung mit ein wenig Äther (gewöhnlichem oder absolutem) versetzt wurde.

Von besonderer Wichtigkeit war, dass die Chloroformlösungen, die ja direkt untersucht werden konnten, in ihrem chemischen Verhalten keine Abweichung von den übrigen zeigten. Es kann dies als ein Beweis dafür gelten, dass beim Entfernen des Jods aus den Rhodanlösungen lediglich die Veränderung derselben stattfindet, dass nebst Jod das freie Rhodan zum Teil beseitigt wird.

B. Jod und Quecksilberrhodanid.

Der interessante Verlauf der Einwirkung von Jod auf Silberrhodanid in organischen Flüssigkeiten veranlasste mich, auch andere Rhodanide in dieser Hinsicht zu prüfen.

Es stellte sich bei dieser Untersuchung heraus, dass die Rhodanide von K, Zn, Cd und Pb sich gegen Jod völlig indifferent verhielten sogar in solchen Solvenzien, in denen die Rhodanide löslich sind, wie Alkohol und Aceton, dass aber $Hg(SCN)_2$ in sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln stark angegriffen wurde.

Wird eine absolut ätherische Jodlösung mit $Hg(SCN)_2$ geschüttelt, so nimmt die Intensität der Farbe schnell ab und bleibt dann bestehen. Zu gleicher Zeit geht die rein weisse Farbe des Quecksilberrhodanids in leuchtend gelb über.

Das gelbe Reaktionsprodukt erwies sich als HgJ_2. Die Lösung wurde in der S. 10 angegebenen Weise von dem hauptsächlichen Jodüberschuss befreit und zeigte alsdann völlig dieselben Reaktionen wie die aus AgSCN dargestellten. Von allergrösstem Interesse ist der Umstand, dass auch die Einwirkung des Jods auf $Hg(SCN)_2$ nicht einen quantitativen Verlauf erreicht, sondern zu einem Gleichgewicht führt.

Der Vorgang wurde auch in anderen organischen Flüssigkeiten, wie $CHCl_3$, CS_2 u. a. studiert. Bemerkenswert ist, dass in $CHCl_3$ der Vorgang:

$$Hg(SCN)_2 + 2\,J \rightarrow HgJ_2 + 2\,SCN$$

ebenso wie der Vorgang:

$$AgSCN + J \rightarrow AgJ + SCN$$

fast quantitativ verläuft.

In Schwefelkohlenstoff ist die Einwirkung des Jods auf $Hg(SCN)_2$ eine viel glattere als auf AgSCN.

Kap. II. Einwirkung von Brom auf Rhodanide.

A. Darstellung und Eigenschaften der Rhodanlösungen.

Im vorstehenden wurde über einige Versuche, aus Rhodaniden vermittels Jod das freie Rhodan zu synthetisieren, berichtet. Es lag nun sehr nahe, auch das Verhalten des *Broms* unter gleichartigen Bedingungen zu ermitteln.

Es wurde zunächst die Einwirkung des Broms auf *Silberrhodanid* in käuflichem Äther untersucht.

Beim Schütteln der Bromlösung mit dem Rhodanid trat sofort eine rasche Entfärbung derselben ein, und nach wenigen Augenblicken war die Flüssigkeit fast farblos, nur einen Stich ins Braune zeigend. Die weisse Farbe des

Rhodansilbers ging während der Reaktion in Lichtgelb über, der gelbe Körper erwies sich als *Silberbromid.*

Die sich ergebende Lösung verhielt sich in allen Hinsichten wie die vermittels Jod erzeugten Rhodanlösungen. So wurde sie z. B. beim Schütteln mit metallischem Fe intensiv violettrot gefärbt, in Jodiden wurde Jod entbunden u. s. w.

Dieselbe Unbeständigkeit, die den aus Jod hergestellten Lösungen eigen war, kennzeichnete auch diese; schon nach Verlauf einiger Stunden fing ein orangegelber Körper an, sich in der Lösung abzusetzen.

Ähnliche Versuche, aus Silberrhodanid und Brom das Rhodan darzustellen, wurden in einer grossen Menge organischer Flüssigkeiten vorgenommen, nämlich in C_2H_5Cl, C_2H_5Br, CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_4Br_2$, C_6H_6, $C_6H_5NO_2$, *Eisessig, absolutem Äther* u. a.

Von Rhodaniden wurden ausser $AgSCN$, auch $Pb(SCN)_2$, $Hg(SCN)_2$, $Cd(SCN)_2$, $Zn(SCN)_2$, $TlSCN$ und $CuSCN$ geprüft.

Als Ergebnis dieser Versuche stellte sich heraus, dass in sämtlichen Solvenzien und mit sämtlichen Rhodaniden Einwirkung des Broms auf das Rhodanid stattfand, wobei das Halogen völlig verbraucht und das entsprechende Bromid gebildet wurde.

Die erzeugten Lösungen waren meistens schwach gefärbt; die Farbe schwankte zwischen lichtgelb und lichtbraun, je nach der Natur des Lösungsmittels.

In Äthylchlorid und -bromid nebst absolutem Äther konnten bei einer maximalen Konzentration von etwa $^1/_{10}$ N völlig farblose Flüssigkeiten erhalten werden.

Die stärkeren Lösungen hatten einen mehr oder weniger stechenden Geruch, an denjenigen des Rhodanwasserstoffs erinnernd. Sie färbten die Haut hellrot; die Färbung ging beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien in eine intensiv gelbe über, die schwer zu beseitigen war.

Sämtliche Lösungen zeigten gegenüber Jodiden, Fe, Hg,

CuSCN und Wasser ein Verhalten, das mit demjenigen der aus Jod hergestellten vollkommen übereinstimmte.

Die *Stabilität* der Lösungen wechselte etwas mit der Natur des Lösungsmittels sowie mit der Reinheit desselben.

Als besonders stabil erschienen Lösungen in sehr flüchtigen Solvenzien, wie C_2H_5Cl, C_2H_5Br und $(C_2H_5)_2O$, während die CS_2-Lösungen dagegen sich auffallend rasch zersetzten. Meistens trat in Lösungen die aus 2 N Bromlösungen dargestellt waren, bei Zimmertemperatur fast sogleich nach der Darstellung Zersetzung ein. Das erste Anzeichen der eintretenden Zersetzung ist eine gelbe Trübung der Flüssigkeit, worauf die Wandungen des Gefässes einen gelben Beschlag erhalten und gelbe amorphe Flocken ausfallen.

Die spontane Zersetzung der Rhodanlösungen unter Abscheidung von amorphen Körpern ist aber eine recht launische Erscheinung, deren Eintreten unter Umständen, z. B. wenn die Flüssigkeit in Bewegung gehalten wird, mehrere Tage verzögert werden kann.

Durch Erniedrigung der Temperatur kann die Stabilität der Lösungen zumeist nicht unwesentlich erhöht werden, anderseits führt Temperatursteigerung eine erhöhte Zersetzungsgeschwindigkeit herbei.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Rhodanide erwies sich als von der Natur des Mediums abhängig. Während die Entfärbung einer 1-normalen Lösung von Brom in CS_2 mittels $Pb(SCN)_2$ in etwas mehr als der berechneten Menge nur einige Minuten in Anspruch nimmt, erfordert eine ebenso starke Lösung in absolutem Äther ungefähr eine halbe Stunde.

Etwa wie Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht *Benzol* und *Kohlenstofftetrachlorid,* während *Äthylchlorid* und *Äthylbromid* hingegen sich dem absolutem Äther anschliessen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint auch von dem Grade der Trockenheit der Bromlösungen abhängig zu sein.

Als z. B. eine CS_2-Lösung, mit P_2O_5 getrocknet, mit $Pb(SCN)_2$ geschüttelt wurde, konnte auch nicht nach Verlauf einer Stunde eine Veränderung der Bromfarbe wahr-

genommen werden. Allein wurde dieselbe Lösung mit AgSCN oder $Hg(SCN)_2$ behandelt, so setzte eine ziemlich schnelle Entfärbung fast augenblicklich ein.

Aus diesem Versuche geht also u. a. hervor, dass die Rhodanide von Ag und Hg, gelöstem Brom gegenüber, bei weitem reaktiver sind als $Pb(SCN)_2$; es ist damit das verschiedene Verhalten der Rhodanide gegen Jod zu vergleichen, das ja ohne Einwirkung auf $Pb(SCN)_2$ ist.

Wenn stärkere Bromlösungen mit Rhodaniden reagieren, geschicht dies unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, weshalb dann effektive Kühlung des Reaktionsgefässes unbedingt nötig ist.

Um eine vollständige Umsetzung des Broms zu bewirken, ist es durchaus nicht erforderlich, einen grösseren Überschuss von Rhodanid zu verwenden.

Bei der Synthese einer grösseren Menge einer 1 N Rhodanlösung aus 48 g Br, wobei die berechnete $Pb(SCN)_2$-Quantität ca. 96 g betrug, trat z. B. nach halbständigem Schütteln mit 100 g Rhodanid völlige Entfärbung ein.

Wie schon hervorgehoben, zeigen die aus Brom und Rhodaniden hergestellten Lösungen eben dieselben charakteristischen Reaktionen mit Jodiden, Fe, Hg, CuSCN und Wasser wie die durch Jod erzeugten.

Ich zog hieraus den Schluss, dass auch erstere freies Rhodan enthalten, das also nach der Gleichung:

(3) $$2\,MeSCN + Br_2 = 2\,MeBr + 2\,SCN$$

gebildet worden war. Während die Einwirkung des Jods auf Silber- und Quecksilberrhodanide zu einem Gleichgewicht führt, hat obiger Vorgang einen, wie es scheint, quantitativen Verlauf.

Es liess sich jedoch denken, dass neben dieser Hauptreaktion andere Reaktionen sich abspielten, welche eine Zersprengung der Rhodangruppe zur Folge hätten.

Wie S. 3 angeführt worden, beobachtete Liebig bei seinen Versuchen, das Rhodan durch Einwirkung von Chlorgas auf Rhodanide hervorzubringen, eine Sprengung des Rhodans in S und CN, wobei die Spaltstücke als S_2Cl_2 und $(CN)_3Cl_3$ zum Vorschein kamen.

Es dürfte daher a priori nicht als ausgeschlossen gelten, dass Brom in Lösung ein ähnliches Zerfallen des Rhodanradikals herbeiführen könnte. Die Lösungen sollten dann S_2Br_2 neben CN . Br oder $(CN)_3Br_3$ enthalten, und da diese Verbindungen durch Alkalien leicht zersetzt werden, musste beim Schütteln der Lösungen mit NaOH etwa vorhandenes Brom in die wässerige Flüssigkeit als NaBr übergehen und somit leicht nachgewiesen werden können.

Derartige Versuche mussten selbstverständlich auf Lösungen in solchen Flüssigkeiten beschränkt werden, die sich gegen Brom völlig indifferent verhalten, wie CS_2 und CCl_4. Sie wurden in der Weise ausgeführt, dass die betreffende Rhodanlösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt wurde, worauf die wässerige Lösung nach Ansäuren mit HNO_3 mit $AgNO_3$ vollständig gefällt wurde.

Der entstandene, rein weisse, käsige Niederschlag, der seiner Hauptmenge nach aus AgSCN bestand, wurde gewaschen, getrocknet und in Porzellantiegel geglüht, wobei das AgSCN gänzlich zerstört wurde. Der Glühungsrückstand wurde mit Zn und H_2SO_4 behandelt, wobei etwaiges AgBr zu Ag und HBr reduziert wurde.

Als zu der filtrierten schwefelsauren Lösung AgNO-Lösung zugesetzt wurde, blieb in der Tat Fällung aus, womit also das Nichtbestehen von S_2Br_2 und Cyanbromiden in der Rhodanlösung festgestellt war.

Die Versuche mit CS_2 und CCl_4 fielen in gleichem Sinne aus.

Als Rhodanide wurden AgSCN und $Pb(SCN)_2$ benutzt. Da eine Spaltung der Rhodangruppe vermittels Brom in anderer Weise als der oben angegebenen als höchst unwahrscheinlich angesehen werden muss, und in einer additionellen Verbindung des Rhodans mit Brom letzteres durch NaOH leicht abzuspalten sein muss, ergiebt sich aus dem Nicht-

vorhandensein abzuspaltenden Broms in den Rhodanlösungen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Rhodanide in indifferenten organischen Flüssigkeiten ersteres quantitativ in das feste unlösliche Reaktionsprodukt hereintritt.

Eine nähere Untersuchung dieses Körpers erschien daher angebracht.

Die qualitativen Versuche ergaben, dass er bedeutende Mengen Bromid enthielt, es war indessen keineswegs ausgeschlossen, dass daneben eine unlösliche Substanz bei der Reaktion entstanden war.

Zur völligen Entfärbung einer Bromlösung ist selbstverständlich ein wenn auch geringfügiger Überschuss an Rhodanid nötig; die feste Phase besteht also nach beendeter Reaktion aus einem Gemenge von Rhodanid und Bromid. Aus diesem die einzelnen Bestandteile in reinem Zustande zu isolieren, ist eine schwierige Aufgabe, wenigstens betreffs der Ag- und Pb-Verbindungen.

Ich war daher genötigt, als Gegenstand meiner Untersuchungen dasjenige Reaktionsprodukt zu wählen, welches sich bildet, wenn das Brom in Überschuss vorhanden ist.

Als Rhodanide wurden die Ag-, Hg- und Pb-Verbindungen verwendet.

AgSCN wurde durch Fällen einer $AgNO_3$-Lösung mit KSCN, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei ca. 70° bereitet.

Das $Pb(SCN)_2$ war das reine Präparat Kahlbaums, das aus heissem Wasser einmal umkristallisiert und ebenfalls bei ca. 70° getrocknet wurde.

Das $Hg(SCN)_2$ endlich wurde durch Fällen einer $Hg(NO_3)_2$-Lösung mit der berechneten Menge KSCN, Umkristallisieren des Niederschlags aus heissem Wasser und Trocknen der Kristalle bei etwa derselben Temperatur wie AgSCN und $Pb(SCN)_2$ gewonnen.

Als Lösungsmittel dienten Schwefelkohlenstoff und absoluter Äther.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich wie folgt:

Eine kleine Quantität des fraglichen Rhodanids wurde

mit einer Lösung von Brom in geringem Überschuss geschüttelt, bis die Intensität der Bromfarbe konstant wurde.

Die Lösung wurde nun abgegossen, der Niederschlag mehrmahls durch Dekantieren mit dem Lösungsmittel gewaschen und zuletzt auf das Saugfiltrum gebracht, wo er nochmals gewaschen und getrocknet wurde. Nach kurzdauernder Erhitzung in Trockenschrank bei gelinder Wärme wurde die Substanz analysiert.

Es genügte in diesem Falle eine Br-Bestimmung, da es ja zunächst darauf ankam, zu entschieden, ob die Substanz aus reinem Bromid bestand oder nicht.

Die Ergebnisse der Analysen sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Br-Werten ist hinreichend gut, um den Schluss aus den Versuchen zu rechtfertigen, dass, wenn Brom in Überschuss auf AgSCN, $Pb(SCN)_2$ und $Hg(SCN)_2$ in organischen Flüssigkeiten einwirkt, diese Rhodanide quantitativ in Bromide übergeführt werden.

	% Br berechn.	% Br gef.	
		CS_2	Äther
$PbBr_2$	43,59	43,08	43,56
AgBr	42,55	42,35	42,63
$HgBr_2$	44,43	44,17	44,32

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen am besten für die aus Äther erhaltenen Bromide ausfällt.

Die Ergebnisse obiger Versuche sind zwar nur dann gültig, wenn Brom in Überschuss mit dem Rhodanide reagiert, allein es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass die Verhältnisse anders liegen, wenn das Brom in äquivalenter oder weniger als äquivalenter Menge zugegen ist.

B. Spontane Zersetzung der Rhodanlösungen.

Wie schon erörtert worden ist, sind die mit Brom dargestellten Rhodanlösungen ebensowenig wie die mittels Jod hergestellten beständig, sondern setzen bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen gelbe bis gelbrote, amorphe Körper ab.

Zwecks näherer Untersuchung stellte ich derartige Substanzen aus drei Lösungsmitteln, nämlich CCl_4, CS_2 und $CHCl_3$ dar.

Die Flüssigkeiten waren mit grosser Sorgfalt gereinigt.

Die Rhodanlösungen wurden aus ca. 1-normalen Br-Lösungen hergestellt und in gut verschlossenen Jenakolben während etwa einer Woche sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war freies Rhodan mittels der Schwefelsäurereaktion nicht weiter nachzuweisen.

Die Mutterlaugen wurden nun von den Bodenkörpern abgesogen, letztere mit der Lösungsflüssigkeit gewaschen und dann einige Zeit in Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die Ausbeuten aus 16 g Brom, 11,2 g Rhodan entsprechend, betrugen in CCl_4 und $CHCl_3$ ca. 4 g, in CS_2 dagegen ca. 8 g.

Die drei so gewonnenen Substanzen boten äusserlich recht grosse Verschiedenheiten dar. Der aus CCl_4 hergestellte Körper stellte ein ziegelrotes, äusserst leichtes, amorphes Pulver dar, dem kleine, glänzende, hellgelbe Kristallnadeln beigemischt waren.

Die aus CS_2 und $CHCl_3$ ausgefällten Substanzen hingegen waren von Kristallbeimischungen frei und erschienen völlig homogen. Während das in $CHCl_3$ entstandene Produkt orangegelb gefärbt war, kennzeichnete sich die CS_2-Substanz durch einen ziegelroten Farbenton.

Sämtliche Substanzen erwiesen sich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien als unlöslich; selbst in solchen mit sehr starkem Lösungsvermögen, wie Eisessig und Nitrobenzol, konnte beim Erhitzen nichts in Lösung gebracht werden.

In warmer konzentrierter Schwefelsäure, ebenso in starker Kalilauge, lösten sich die Substanzen zwar, die Auflösung

war aber aller Wahrscheinlichkeit nach mit weitgehender Zersetzung verbunden.

Bei der Analyse der amorphen Verbindungen wurde S nach Carius, C und H durch Verbrennung mit $PbCrO_4$, N nach Dumas bestimmt.

Die aus $CHCl_3$ und CCl_4 erhaltenen Produkte erwiesen sich als chlorhaltig; das Chlor wurde nach Carius bestimmt.

I. Substanz aus CCl_4.

0,1995 g gab 0,7388 g $BaSO_4$
0,1459 „ „ 0,1044 „ CO_2 u. 0,0117 g H_2O
0,1942 „ „ 0,1401 „ „ „ 0,0151 „ „
0,0986 „ „ 20,4 ccm N von 14° u. 749 mm
0,2086 „ „ 0,0252 g AgCl

	Gef.		Ber. f. SCN
S	= 50,85 %		= 55,21 %
C	= 19,51 „	19,67 %	20,67 „
H	= 0,89 „	0,87 „	—
N	= 24,12 „		24,13 „
Cl	= 2,98 „		

II. Substanz aus $CHCl_3$.

0,2061 g gab 0,7246 g $BaSO_4$
0,1009 „ „ 18,4 ccm N von 14° u. 757 mm
0,1976 „ „ 0,1378 g CO_2 u. 0,0105 g H_2O
0,1620 „ „ 0,1142 „ 0,0098 „ „
0,2321 „ „ 0,0605 „ AgCl u. 0,8140 g $BaSO_4$

	Gef.	
S	= 48,15 %	= 48,27 %
C	= 19,02 „	= 19,23 „
H	= 0,59 „	= 0,67 „
N	= 21,60 „	
Cl	= 6,44 „	

III. Substanz aus CS_2.

0,1944 g. gab 0,7270 g $BaSO_4$
0,1837 „ „ 0,1337 „ CO_2 u. 0,0173 g H_2O
0,1116 „ „ 22,4 ccm N von 17° u. 765 mm

Gef.

S = 51,35 %
C = 19,97 „
H = 1,05 „
N = 23,91 „

Aus den Analysen ist ersichtlich, dass die gelbroten bis roten Produkte der spontanen Zersetzung des Rhodans in Lösung kaum einheitliche chemische Verbindungen sein können. Da die Summe der Prozentzahlen der bestimmbaren Elemente mit mehreren Prozenten 100 untersteigt, sind die Substanzen wahrscheinlich sauerstoffhaltig.

Verhalten der amorphen Körper zu Cyankalium.

Werden die amorphen Umwandlungsprodukte des Rhodans mit konzentrierten wässerigen Lösungen von Cyankalium digeriert, so gehen sie innerhalb ca. 12 Stunden bei Zimmertemperatur in rein schwarze, ebenfalls amorphe Substanzen über. Wie die Muttersubstanzen sind diese unlöslich in organischen Flüssigkeiten, hingegen leicht löslich in Alkalien mit brauner Farbe.

Die Flüssigkeiten, in denen sich diese schwarzen Körper gebildet haben, riechen intensiv nach Cyanwasserstoff und geben nach Ansäuern mit HCl starke Reaktion auf Rhodanionen.

Die zur Analyse bestimmten Präparate der schwarzen Substanzen wurden aus den in CS_2 und $CHCl_3$ erzeugten Rhodanumwandlungsprodukten hergestellt.

Diese wurden während zwei Tagen mit ziemlich starken KCN-Lösungen digeriert, wonach das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Das Trocknen geschah zunächst an der Luft, dann wurde die Substanz einige Zeit in Vakuumexsiccator aufbewahrt.

CS_2-Substanz.

0,1904 g gab 0,4480 g $BaSO_4$ nach Carius
0,1085 „ „ 26,4 ccm N v. 15° u. 757 mm
0,1803 „ „ 0,1438 g CO_2 u. 0,0222 g H_2O

Gef.	Ber. f. $(CN)_2S.OH$
S = 32,31 %	= 31,71 %
C = 21,75 „	= 23,74 „
H = 1,37 „	= 1,00 „
N = 28,84 „	= 27,72 „
S:a 84,27 %	O = 15,83 „

100—84,27 = 15,73 %

$CHCl_3$-Substanz.

0,1878 g gab 0,4015 g $BaSO_4$
0,0969 „ „ 23,7 ccm N von 13° u. 773 mm
0,1959 „ „ 0,1750 g CO_2 u. 0,0220 g H_2O

Gef.
S = 29,35 %
C = 24,36 „
H = 1,25 „
N = 29,69 „
S:a 84,65 %

100—84,65 = 15,35 %

Die ermittelte Zusammensetzung der schwarzen amorphen Substanzen stimmt am nächsten mit derjenigen der Verbindung $(CN)_2SOH$ überein. Die Übereinstimmung ist ja nicht eben befriedigend, allein es war dies kaum zu erwarten, da die Stoffe in wässerigen Cyankaliumlösungen, aus denen sie hergestellt wurden, unlöslich sind und zudem aus ebenfalls unlöslichen, unreinen Verbindungen sich gebildet hatten.

Kap. III. Darstellung von Rhodan aus Chlor und Rhodanid.

Aus der geschichtlichen Darstellung ging hervor, dass gasförmiges *Chlor* auf trocknes Rhodansilber derart einwirkt, dass ein Zersprengen des Rhodanradikals hervorgebracht wird, wobei die Spaltungsstücke als Chlorverbindungen und zwar als S_2Cl_2 und $(CN)_3Cl_3$ erscheinen.

Von grossem Interesse war nun zu entscheiden, ob Chlor in Lösung sich in derselben Weise betätigt oder unter diesen Bedingungen wie das Brom lediglich ein Vertreiben des Rhodans aus dem Rhodanide bewirkt.

Da die meisten gewöhnlichen organischen Lösungsmittel vom Chlor stark angegriffen werden, beschränkte ich mich auf einen Versuch mit in *Tetrachlorkohlenstoff* gelöstem Chlor. Eine derartige Chlorlösung wurde durch Einleiten von ganz trocknem Chlorgas in reines CCl_4 bis zur Sättigung hergestellt. Man erhält so eine hellgelbe, etwa 10 %-ige Lösung, die ca. 5-normal ist. Durch Verdünnen dieser mit CCl_4 wurden sodann Lösungen von verschiedener Konzentration hergestellt.

Diese wurden mit $Pb(SCN)_2$, $AgSCN$ und $Hg(SCN)_2$ in Überschuss geschüttelt.

Auf erstgenanntes konnte keine Einwirkung des Chlors beobachtet werden; selbst nach stundenlangem Schütteln besass die Lösung ihre anfängliche Farbe und den Geruch nach Chlor.

Mit $AgSCN$ und $Hg(SCN)_2$ hingegen setzten glatte Reaktionen sofort ein, und schon nach wenigen Augenblicken waren die Farbe und der Geruch des Chlors verschwunden.

Die festen Reaktionsprodukte erwiesen sich als $AgCl$ und $HgCl_2$. Die sich ergebenden Lösungen zeigten ein ausgesprochenes "Rhodanverhalten" gegenüber den mehrmals erwähnten Reagenzien.

Sie wurden auf leicht abscheidbares Chlor, d. h. auf S_2Cl_2 und $(CN)_3Cl_3$, in derselben Weise wie die mit Brom erzeugten Lösungen untersucht, nämlich durch Ausschütteln mit $NaOH$, Ansäuern mit HNO_3, Ausfällen mit $AgNO_3$, Trocknen und Glühen des Niederschlags und Reduktion desselben mit Zn und H_2SO_4. Die schwefelsaure Lösung ergab mit $AgNO_3$ nur Opaleszenz, was also die Anwesenheit von Spuren von Chlor anzeigte. Nennenswerte Mengen von S_2Cl_2 und $(CN)_3Cl_3$ waren daher in den Lösungen nicht vorhanden, womit festgestellt war, dass Chlor, in CCl_4 gelöst,

mit AgSCN und $Hg(SCN)_2$ dem Brom und dem Jod analog reagiert, also nach der Gleichung:

(4) $$2\ MeSCN + Cl_2 = 2\ MeCl + 2\ SCN.$$

Kap. IV. Isolierung des freien Rhodans.

A. Vorversuche.

1.

Im vorstehenden sind die Ergebnisse einiger Versuche, durch Einwirkung von Halogenen auf in organischen Flüssigkeiten suspendierte Rhodanide das freie Rhodan darzustellen, mitgeteilt worden.

Es ging aus diesen Versuchen hervor, dass Jod und Chlor eine Vertreibung des Rhodanradikals aus Silber- und Quecksilberrhodaniden bewirken, dass aber die Reaktion mit Jod nicht einen vollständigen Verlauf besitzt, sondern zu einem Gleichgewicht führt.

Brom setzte sich, falls dessen Lösungen nicht einem rigorösen Trocknen unterworfen wurden mit sämtlichen Rhodaniden vollständig um.

Die sich ergebenden Lösungen zeigten verschiedenen Reagenzien gegenüber ein Verhalten, das schwer anders zu erklären war als durch die Annahme, dass in den fraglichen Lösungen ein Körper mit Halogencharakter von der empirischen Zusammensetzung des freien Rhodans bestehe.

Als ich an ein näheres Studium dieser Substanz heranging, trat mir zunächst die Aufgabe entgegen, das Rhodan aus seinen Lösungen als wohldefinierte Verbindung zu isolieren.

Dazu standen zwei Wege zur Verfügung: entweder starke Abkühlung von stärkeren Lösungen in solchen Solvenzien, worin man eine geringe Löslichkeit des Rhodans vermuten konnte, oder Einengen von Lösungen in sehr leichtflüchtigen Solvenzien bei niedriger Temperatur.

Die erste Methode lieferte anfänglich negative Resultate, woran ein etwas übertriebenes Bedenken gegen die Herstel-

lung von stärkeren Rhodanlösungen die Schuld trug. Ich ging daher recht bald zur zweiten Methode über.

Als Lösungsmittel wurden bei den Versuchen nach dieser *Äthylchlorid* Sp. + 12°, *Äthylbromid* Sp. + 38° und *absoluter Äther* Sp. + 35°, also lauter leichtflüchtige Solvenzien verwendet.

Der erste Versuch wurde mit einer etwa halbnormalen Ätherlösung gemacht, die aus Br und $Pb(SCN)_2$ dargestellt wurde.

Die fast farblose Flüssigkeit wurde in einem Becherglase über konzentrierter Schwefelsäure in Vakuumexsiccator angebracht und durch Saugen zuerst ein lebhaftes Kochen des Äthers bewirkt. Dieses hörte jedoch bald auf und ging in ein ziemlich rasches Verdampfen über. Nach Verlauf etwa einer Stunde war die Lösung auf eine kleine Quantität eines gelben, klaren, dicken Öls eingeengt, in der keine Spur von Kristallen entdeckt werden konnte. Das Saugen wurde nun abgebrochen und der ölartige Rückstand zum Gegenstand einiger Experimente gemacht.

Bei vorsichtiger Erhitzung der Substanz wurde plötzlich ein gelber Dampf ausgestossen und das Öl momentan in einen ziegelroten lockeren Körper verwandelt. Ein ähnliches Verpuffen trat auch dann ein, als die Substanz mit etwas Eisen- oder Kobaltpulver in Berührung gebracht wurde.

Bei anderen Eindampfungsversuchen trat Verpuffung ganz spontan ein, so z. B. mehrmals, während die Substanz sich noch im Exsiccator befand. Dieser wurde dann mit einem gelbroten Sublimat bekleidet.

Mit absolutem Äther übergossen ging der ölige Rückstand nur teilweise in Lösung, der Rest verwandelte sich in einen amorphen, gelben Körper. Die ätherische Lösung zeigte die Reaktionen des freien Rhodans; so wurde mit Fe Rotfärbung erzeugt, aus Jodiden Jod freigemacht, mit Wasser Schwefelsäure gebildet u. s. w.

In den Fällen, wo Verpuffung der öligen Substanz ausblieb, trocknete dieselbe beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich zu einem gelbbraunen Harze ein.

Die mit *Äthylchlorid* und *Äthylbromid* vorgenommenen Versuche zeigten einen Verlauf, der dem obigen in der Hauptsache gleich war. Auch hier blieben ölartige Produkte beim Einengen der Lösungen zurück.

Höchstwahrscheinlich sind diese letzteren als freies Rhodan zu betrachten, dem sich eventuell ein wenig vom Lösungsmittel beigemischt hat. Wie schon hervorgehoben, gehen sie beim Behandeln mit den Lösungsmitteln teilweise wieder in Lösung, und diese Lösungen zeigen die Reaktionen des freien Rhodans.

Die roten, amorphen Körper, in welche sich die gelben, öligen Substanzen spontan verwandeln, sind selten völlig homogen, sondern meistens mit heller gefärbten Körpern gemischt. Demzufolge habe ich auf eine analytische Untersuchung derselben verzichtet.

Der explosionsartige Übergang der öligen Substanzen in rote, amorphe Körper ist mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden, weshalb es keineswegs ausgeschlossen ist, dass dabei eine partielle Zersprengung des Rhodans stattfindet. Der Hauptvorgang ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach als eine Polymerisation aufzufassen.

2.

Die Ergebnisse meiner soeben geschilderten Versuche, durch Einengen im Vakuum das Rhodan aus seinen Lösungen zu isolieren, gaben wenig Hoffnung, in dieser Weise dasselbe als wohldefinierte chemische Verbindung erfassen zu können. Ich kehrte daher, als ich die Versuche später wieder aufnahm, zur ersten Methode: Abkühlung von stärkeren Rhodanlösungen zurück.

Durch Zufall machte ich die Beobachtung, dass, wenn eine nicht zu verdünnte CCl_4-Lösung ($N/_2$ oder stärker) in Eiswasser abgekühlt wird, die Flüssigkeit sich durch Ausscheiden von kleinen Tropfen trübt. Beim Erhöhen der Temperatur bis zur Zimmervärme verschwindet die Trübung sofort,

um sich bei Erniedrigung der Temperatur wieder einzustellen.

Wird die Temperatur der Lösung einige Minuten auf der niedrigen Temperatur des Kältebades gehalten, so schliessen sich die kleinen Tröpfchen zu grösseren zusammen, die mehr oder weniger gelb gefärbt sind. Versucht man nun, durch Temperaturerhöhung die Tropfen wieder in Lösung zu bringen, so gelingt dies nicht; der flüssige Körper hat offenbar eine Veränderung erlitten.

Beim Stehen der Lösung in der Kälte oder bei Zimmerwärme werden die ausgeschiedenen Tropfen immer dickflüssiger und setzen sich zuletzt an den Wandungen oder am Boden des Gefässes ab, wo sie allmählich zu einem rotbraunen Harz erstarren.

Bei späteren Versuchen benutzte ich als Kühlbad eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, der Verlauf der Erscheinung war jedoch derselbe. Die Benutzung von stärkeren Kältemischungen verbot sich für Tetrachlorkohlenstoff dadurch, dass diese Flüssigkeit schon bei — 24° erstarrt.

Indessen ergaben Versuche mit stärkeren Schwefelkohlenstoff-Rhodanlösungen (2-normalen) sowie mit Lösungen in Kohlenwasserstoffen, *Pentan* und *Heptan*, dass auch in diesen Solvenzien bei niedrigen Temperaturen Ausscheidung von flüssiger Substanz stattfindet.

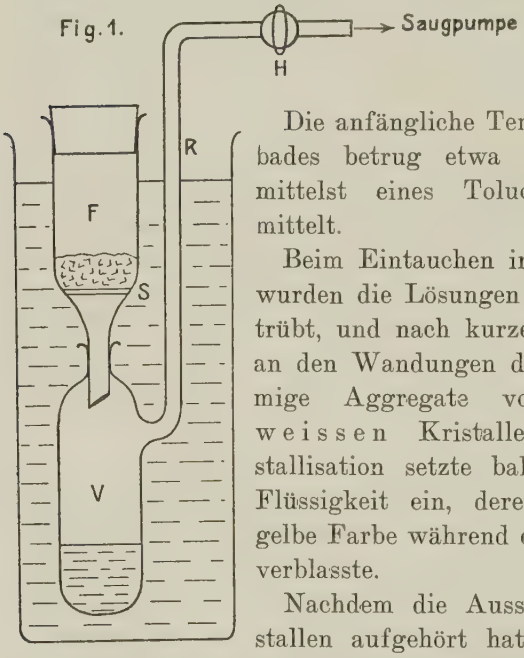
Die allmähliche Umwandlung dieser flüssigen Substanz in eine unlösliche, zuletzt harzartige erinnerte lebhaft an diejenige des aus Ätherlösungen zu erhaltenden flüssigen Körpers. Da letzterer höchstwahrscheinlich seiner Hauptmenge nach aus freiem Rhodan bestand, erschien es einleuchtend, dass die aus Rhodanlösungen in CCl_4, CS_2 und Kohlenwasserstoffen beim Abkühlen sich abscheidende, anfänglich löslich e Flüssigkeit auch aus freiem Rhodan bestehe. Es musste dieses also in den genannten Solvenzien verhältnismässig schwerlöslich sein und, da es selbst bei so niedriger Temperatur wie — 17° sich als Flüssigkeit abschied, einen relativ niedrigen Schmelzpunkt haben. Damit war der Weg gewiesen, den man beschreiten musste, um zum kristallisierten Rhodan zu gelangen. Es war dazu nur nötig

zu einem kräftigeren Kältegemisch zu greifen und darin eine Rhodanlösung in einem Solvens mit sehr niedrigem Schmelzpunkt, wie CS_2 (F. P. — 112°), sich abkühlen zu lassen.

B. Darstellung von kristallisiertem Rhodan.

Etwa 2-normale Lösungen von Rhodan in Schwefelkohlenstoff aus 8 g Br in 50 ccm Solvens hergestellt, wurden in einem weiten Präparatenrohre in einer Kältemischung von Äther und fester Kohlensäure abgekühlt.

Fig. 1.



Die anfängliche Temperatur des Kältebades betrug etwa —70° und wurde mittelst eines Toluolthermometers ermittelt.

Beim Eintauchen in die Kältemischung wurden die Lösungen fast momentan getrübt, und nach kurzer Zeit setzten sich an den Wandungen des Rohres kreisförmige Aggregate von fast reinweissen Kristallen ab. Die Kristallisation setzte bald aus der ganzen Flüssigkeit ein, deren anfänglich hellgelbe Farbe während des Abkühlens ganz verblasste.

Nachdem die Ausscheidung von Kristallen aufgehört hatte, wurden die an den Wandungen des Kristallisationsrohres festsitzenden Kristalle losgerieben, und die Kristallmasse von der Mutterlauge durch Absaugen der letzteren getrennt.

Da das Filtrieren unbedingt bei niedriger Temperatur ausgeführt werden musste, wurde dazu die beistehende Vorrichtung benutzt (Fig. 1).

Das Filtrierrohr F ist in der etwas mehr als 50 ccm fassenden Vorlage V luftdicht eingeschliffen. Letztere trägt

das seitliche Rohr R, dessen Kanal kapillar ist, und das oben den Hahn H trägt. Durch einen dickwandigen Gummischlauch wird R mit der Saugpumpe verbunden.

Kurz vor dem Filtrieren wurde der ganze Apparat so weit in die auf eine Vakuumflasche gefüllte Kältemischung aus Äther und Kohlensäure niedergesenkt, dass die Filtrierscheibe S sich etwa 2 cm unterhalb der Oberfläche derselben befand.

Nach beendeter Filtrierung wurde das Filtrierrohr sofort mit einem Gummistopfen verschlossen und in dem Apparat Vakuum gesogen. Nach einiger Zeit wurde trockne Luft eingelassen, der Apparat aus dem Kältebade gehoben und nun die Mutterlauge enthaltende Vorlage möglichst rasch gegen eine der vorigen völlig ähnliche ausgewechselt, die zur Fernhaltung von Feuchtigkeit mit einigen ccm konzentrierter Schwefelsäure beschickt war. Das ganze wurde nun wieder in das Kältebad niedergetaucht und von neuem evakuiert. Nach einiger Zeit wurde wiederum trockne Luft hereingelassen und danach Vakuum gesogen.

Das Verfahren wiederholte ich während 3 bis 4 Stunden dann und wann, wodurch es mir in der Tat gelang, den der Kristallmasse anhaftenden Schwefelkohlenstoff ganz zu verjagen.

Frisch abfiltriert waren die Kristalle der Farbe nach blassgelb, in einem einzelnen Falle fast rein weiss, sie färbten sich jedoch während des Trocknens ein wenig stärker gelb. Ihr Habitus war der Kleinheit wegen nicht zu ermitteln.

Die Ausbeute von kristallisierter Substanz wurde für jeden Versuch auf etwas mehr als 1 g geschätzt.

Die Substanz wurde einige Stunden im Filtrierrohr in der Kältemischung aufbewahrt. Zur Analyse und zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden mit einem abgekühlten Glasstabe Substanzproben entnommen.

Bei der Schmelzpunktermittlung diente als "Heizflüssigkeit" mit fester Kohlensäure gekühlter Alkohol; die Substanz wurde in einem kleinen, relativ dünnwandigen, vorher gekühlten Präparatenrohre, das mit einem Kork

verschlossen wurde, an der Kugel eines Quecksilberthermometers befestigt.

Durch lebhaftes Rühren wurde für gleichmässige Temperatur des Bades gesorgt.

Es wurde für zwei Substanzproben aus verschiedenen Darstellungen als Schmelzpunkt — 3° bis — 2° gefunden.

Die Schmelzen waren hellgelb, schwach getrübt und verhältnismässig leichtbeweglich. Sie liessen sich unschwer bis auf — 20° unterkühlen, erstarrten aber stets unterhalb — 30° zu hellgelb gefärbten Kristallen. Bei einem einzigen derartigen Erstarrungsversuch wurden wohl ausgebildete rhombische Tafeln erhalten.

Wird die Temperatur der verflüssigten Substanz unter dem Schmelzpunkte gehalten, so erleidet die Flüssigkeit während einiger Stunden keine sichtbare Veränderung. Steigert man aber die Temperatur auf Zimmerwärme, so tritt rasche Veränderung ein.

Die Schmelze färbt sich zunächst tief gelb, wird rasch zunehmend dunkler und zuletzt rötlich braun. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit rasch ab.

Zu einem gewissen Zeitpunkt wird ein gelber Rauch ausgestossen und die Flüssigkeit momentan unter starker Erhitzung in einen dunkel ziegelroten, amorphen, festen Körper verwandelt.

Eine derartige explosionsartige Umwandlung erfährt aber die Substanz niemals in kleinen Tropfen oder dünnen Schichten, diesfalls erstarrt die Schmelze allmählich zu einem klaren, braunen bis braunroten Harze.

Bei der Analyse der Substanz wurden der grossen Unbeständigkeit derselben wegen nur Schwefelbestimmungen ausgeführt und zwar nach der Methode von Carius.

Um während des Abwägens von Substanz Temperaturerhöhung möglichst zu verhüten, wurde das Substanzrohr in ein mit Baumwolle gefüttertes Reagenzrohr, das verschlossen wurde, eingeschoben.

Die Fulmination der Substanz trat jedesmal während des Erkaltens des Einschmelzrohres ein.

Es wurden Substanzen aus drei verschiedenen Bereitungen analysiert:

I	0,1442 g	gab	0,5770 g $BaSO_4$
II	0,1317 „	„	0,5307 „ „
III	0,2418 „	„	0,9733 „ „

Berechn. f. SCN	Gef. I	II	III
S = 55,21 %	54,94 %	55,33 %	55,27 %.

Die ermittelten Schwefelzahlen stimmen gut mit der für das freie Rhodan berechneten überein, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass freies Rhodan einen kristallisierten Körper darstellt, dessen Schmelzpunkt in der Nähe von — 3° zu liegen scheint.

Die Farbe des ganz reinen Rhodans ist wenigstens bei niedrigen Temperaturen weiss; die nach dem obigen Verfahren erhaltenen Präparate waren nach der Beseitigung des Schwefelkohlenstoffs immer gelblich gefärbt, was möglicherweise der zersetzenden Wirkung kleiner Mengen von Feuchtigkeit zuzuschreiben ist.

Die Veränderung, welche das verflüssigte Rhodan bei Erhöhung seiner Temperatur auf Zimmerwärme erleidet, erinnert lebhaft an die Verwandlung, welche *Rhodanwasserstoff* unter denselben Bedingungen erfährt.

In ganz reinem Zustande stellt diese Säure einen rein weissen, kristallisierten Körper dar, der bei Temperaturen unterhalb — 15° wenigstens eine halbe Stunde lang haltbar ist.[1] Schon geringe Mengen von Feuchtigkeit färben den weissen festen Rhodanwasserstoff gelbstichig, es wird aber dadurch keine nachweisbare Veränderung in der Zusammensetzung hervorgebracht.

Beim Steigen der Temperatur des kristallisierten Rhodanwasserstoffs auf Zimmertemperatur färbt sich die Substanz zunächst gelb und zerfliesst dann bei etwa + 5° zu einem tiefgelben Sirup. Dieser färbt sich nun rasch dunkler, wird immer dickflüssiger und wandelt sich zuletzt spontan

[1] Rück u. Steinmetz, Z. f. an. Ch. **77**, 51 (1912).

unter Gasentwicklung und starker Erhitzung in einen festen, orangeroten Körper um.[1]

Mit organischen Solvenzien in Berührung gebracht verhält sich das kristallisierte Rhodan je nach der Löslichkeit in dem fraglichen Solvens etwas verschieden.

In Alkohol und Äther, worin die Löslichkeit besonders gross zu sein scheint, tritt spielend leichte Auflösung ein, dagegen mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff in Berührung gebracht, schmilzt es zunächst und geht alsdann bei energischem Umschütteln in Lösung.

Es gelingt jedoch selten, das einmal verflüssigte Rhodan vollständig in Lösung zu bringen; meistens bleiben kleine, mehr oder weniger stark braun gefärbte, halbflüssige Tröpfchen ungelöst zurück.

Es scheint mir dieser Umstand dahin zu sprechen, dass freies Rhodan bei Gegenwart eines Lösungsmittels eine rasche Veränderung erfährt, was selbst bei niedrigen Temperaturen, wie sich aus den S. 31 dargelegten Versuchen ergiebt, stattfindet.

Wird das kristallisierte Rhodan mit Wasser in Berührung gebracht, so schmilzt es zunächst und geht dann bei Durchschütteln mit dem Wasser zum allergrössten Teil in Lösung. Die erhaltene wässerige Lösung riecht intensiv nach *Cyanwasserstoff* und zeigt überdies die Reaktionen der *Schwefelsäure* und des *Rhodanwasserstoffs*.

Auch gegen viele andere Stoffe zeigt das feste oder verflüssigte Rhodan in häufig gesteigertem Masse das Verhalten der Rhodanlösungen.

So wird z. B. *Kupferrhodanür* davon sofort geschwärzt.

Mit *Eisenpulver* zusammengebracht erstarrt das verflüssigte Rhodan in kurzer Zeit zu einer schwarzvioletten Masse von Ferrirhodanid.

Bei dieser letzteren Reaktion ist für gute Kühlung zu

[1] Rück u. Steinmetz, a. a. O.

sorgen, weil sonst der Reaktionswärme zufolge Fulmination des Rhodans eintreten kann.

Verhalten des flüssigen Rhodans zu Gold.

Von einem gewissen Interesse war zu ermitteln, inwieweit das verflüssigte Rhodan metallisches *Gold* angriffe.

Als zu einigen Decigrammen davon etwa 1 g reduziertes Gold gesetzt wurde, erteilte dies der Rhodanschmelze sofort eine tief rotbraune Färbung. Bei einer Temperatur von etwa 0° blieb die Mischung während einiger Tage flüssig und ging alsdann in eine teigige, rotbraune Masse über.

Diese stellte, in Vakuum getrocknet und zerrieben, ein braunes Pulver dar, das bei Digerieren mit gewöhnlichem Äther zum geringen Teil sich mit leuchtend braunroter Farbe auflöste.

Durch Versetzen eines Teils der ätherischen Lösung mit demgleichen Volumen Wasser und Vertreiben des Äthers durch Anblasen eines kräftigen Luftstromes gelang es, die färbende Substanz in wässerige Lösung hinüberzubringen. Die Wasserlösung zeigte etwa dieselbe Farbe wie die ätherische.

Beim Stehen blasste die Farbe sowohl der ätherischen wie der wässerigen Lösung ziemlich schnell ab, in der ersteren entstand dabei ein gelber Niederschlag.

Die wässerige Lösung wurde durch Erhitzen binnen wenigen Augenblicken entfärbt, die sich ergebende Lösung war durch eine geringe Menge eines weissen Niederschlages getrübt. Sofortiges Entfärben bewirkte wässerige Zinnchlorürlösung; wurde aber mit einem Überschusse davon erhitzt, so schied sich ein schwarzvioletter Niederschlag von Gold aus.

Der rote Körper erwies sich somit als eine Goldverbindung.

Als die durch blosses Erhitzen entfärbte wässerige Lösung desselben mit $AgNO_3$ versetzt wurde, entstand ein ziemlich reichlicher, weisser Niederschlag, durch dessen Zerlegung mit H_2S erhebliche Mengen von HSCN erhalten wurden. Die-

selbe entfärbte wässerige Lösung lieferte mit $FeCl_3$ die für $Fe(SCN)_3$ eigentümliche tief rotbraune Färbung.

Durch diese qualitativen Versuche wurde also der rote Körper als eine Goldrhodanverbindung charakterisiert, weshalb freies Rhodan offenbar Gold in fein verteiltem Zustande unter Bildung eines Goldrhodanids angreift.

Des kleinen Masstabes halber, in dem der Versuch angestellt wurde, musste auf das Isolieren dieses Rhodanids verzichtet werden. Da die Verbindung von kalter $SnCl_2$-Lösung augenscheinlich reduziert wird, ohne dabei metallisches Gold zu liefern, stellt sie sich als ein *Aurirhodanid* dar, wofür auch ihre Löslichkeit in Äther spricht.

Der Rückstand nach dem Extrahieren mit Äther stellte getrocknet ca. 4 dg eines graugrünen Pulvers dar.

Um zu entscheiden, ob darin eine Rhodangoldverbindung steckte, wurde etwa die Hälfte davon mit Schwefelwasserstoff in Wasser behandelt.

Das grüne Produkt verwandelte sich dabei rasch in ein braunschwarzes, das nach dem Trocknen beim Schmelzen mit Soda und Salpeter metallisches Au und Sulfat lieferte. Im Filtrat der Schwefelwasserstoffällung waren erhebliche Quantitäten von Rhodanwasserstoff nachzuweisen.

Ein zweiter Teil des grünen Körpers wurde mit einer wässerigen Rhodankaliumlösung digeriert. Es trat dabei teilweise Auflösung ein; der Rückstand war braun gefärbt. Die erhaltene fast farblose Lösung schied bei Einleiten von H_2S ein Goldsulfid als dunkelbraunen Niederschlag aus.

Die Ergebnisse der letzten Versuche sind also derart zu interpretieren, dass die grüne Substanz, die beim Behandeln des braunen Produkts der Einwirkung von Rhodan auf Gold mit Äther als ungelöst zurückbleibt auch ein Goldrhodanid enthält und zwar Aurorhodanid, da dieses in Äther unlöslich sein soll und mit Rhodankalium tatsächlich ein in Wasser lösliches Komplexsalz bildet.[1]

[1] Cleve, Journ. f. pr. Ch. **94**, 14, 1865.

Zweiter Abschnitt.

Chemische Charakteristik des freien Rhodans.

Allgemeines.

Als die ersten Versuche, das freie Rhodan aus dessen Lösungen in organischen Flüssigkeiten als wohldefinierte Verbindung zu isolieren, nicht den gewünschten Erfolg hatten, ging ich zu einer umfassenderen genaueren Untersuchung des Rhodans in Lösung über.

Es wurde somit das Verhalten des Rhodans zu Stoffen verschiedensten chemischen Charakters studiert und bei der Auswahl dieser war der Gesichtspunkt massgebend, dass die Experimente wenn möglich weitere Stützen für die Annahme von freiem Rhodan in den Lösungen liefern und das Bild desselben als zusammengesetztes Halogen ergänzen sollten.

Es wurden ferner Reaktionen studiert, von denen man Aufschlüsse über die Konstitution des freien Rhodans erwarten konnte.

Bei diesen Untersuchungen habe ich einen sehr wertvollen Anhaltspunkt in der Tatsache gehabt, dass Rhodan in seinem Verhalten zu Jodiden sich als etwa gleich stark negativ, in gewissen Fällen sogar *stärker negativ* als Jod betätigt hatte. In den Fällen, wo eine glatte Reaktion eines Stoffes mit Jod stattfindet, konnte daher präsumiert werden, dass eine analoge Reaktion mit freiem Rhodan eintreten würde, sofern die Realisierung gleichartiger Versuchsbedingungen sich als möglich erwies.

Dass Komplikationen im Reaktionsverlauf, der zusammengesetzten Natur des Rhodans zufolge, eintreten könnten, war a priori klar.

Die Untersuchung über die Reaktionsverhältnisse des freien Rhodans, über welche nun ein Bericht erstattet werden soll, ist recht umfangreich geworden, weshalb es manchmal unmöglich war, die Versuche so im Einzelnen zu verfolgen, wie dies vielleicht wünschenswert gewesen wäre. Anderseits ist es durch die Breite der Untersuchung ermöglicht worden, das Bild vom Rhodan als chemischem Individuum vielseitiger und vollständiger zu gestalten als es sonst möglich gewesen wäre.

Bei der Herstellung von Rhodanlösungen ist meistens die Reaktion von Brom mit Rhodaniden zur Anwendung gekommen.

Das angewendete Brom war von dem reinsten Präparate Kahlbaums, auf dessen weitere Reinigung verzichtet wurde.

Als Lösungsmittel wurden nebst absolutem Äther meistens solche benutzt, die gegen Brom sich völlig indifferent verhalten, wie CS_2 und CCl_4, und als Rhodanid fast ausschliesslich $Pb(SCN)_2$.

Dieses Rhodanid besitzt den übrigen gegenüber recht grosse Vorzüge; so ist es sehr billig und ermöglicht dadurch die Herstellung grösserer Mengen Rhodanlösung ohne allzu grosse Kosten, ferner ist es ziemlich grobkristallinisch und demzufolge leicht in reinem und trocknem Zustande zu erhalten, endlich völlig unlöslich in den gebräuchlichsten Solvenzien. Nach beendetem Umschütteln mit der Bromlösung setzt sich der aus $PbBr_2$ und $Pb(SCN)_2$ bestehende Niederschlag so rasch und vollständig ab, dass Filtrieren der Rhodanlösung meistens gänzlich vernachlässigt werden kann.

Die Umsetzung des Broms mit $Pb(SCN)_2$ ist bei grösserer Konzentration des Halogens von so grossem Värmeeffekt begleitet, dass Kühlen des Reaktionsgefässes mit Eiswasser unbedingt nötig ist. In solchen Flüssigkeiten, wo das Rhodan eine niedrigere Löslichkeit besitzt, wie CCl_4 und CS_2, ist jedoch eine sehr mässige Abkühlung geboten, weil ja sonst das Rhodan sich in flüssiger Form der Lösung teilweise entmischen kann.

Kap. I. Rhodan und Metalle.

Bevor ich zu dem Bericht über das Verhalten spezieller Metalle gegenüber Rhodan übergehe, mögen kurz die Prinzipien erörtert werden, die für die Untersuchung massgebend gewesen sind.

Da das Rhodan stets als Lösung in organischen Flüssigkeiten, wie CS_2, CCl_4, Äther u. s. w., vorlag, konnte Einwirkung von Metallen, deren Rhodanide kristallinische Struktur besitzen, nur in derartigen Solvenzien erwartet werden, wo das entsprechende Rhodanid nennenswerte Löslichkeit hat. Es war nämlich zu vermuten, dass in den übrigen Flüssigkeiten das Metall sich mit einer Kristallschicht bekleiden würde, die es vor weiterer Einwirkung des Rhodans schützte.

Eine Ausnahme davon musste jedoch das Quecksilber machen, da dieses Metall als Flüssigkeit beim Umschütteln immer eine frische Angriffsfläche darzubieten vermag.

Man konnte also z. B. vermuten, dass keine Einwirkung auf die Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden in Flüssigkeiten wie CCl_4, CS_2 und Äther, in denen die entsprechenden Rhodanide unlöslich sind, stattfinden würde. Da auch die Rhodanide des Mg, Zn, Cd, Mn, Ni und Co oder im allgemeinen Metallrhodanide vom Typus $Me(SCN)_2$ in den genannten Solvenzien unlöslich sind, musste dasselbe von den meisten vorwiegend mono- und bivalenten Metallen gelten.

Versuche, die ich mit Na und Zn in absolutem Äther sowie mit Zn in CS_2 anstellte, lieferte in Übereinstimmung damit negative Resultate.

Nun sind die Rhodanide der fraglichen Metalle in absolutem Alkohol meist leicht löslich, weshalb es sich denken liess, dass in diesem Solvens Rhodanidbildung stattfinden könne.

Von Versuchen dieser Art mussten jedoch die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden ausgeschlossen werden, da diese ja von Alkohol stark angegriffen werden und somit zu komplizierteren Reaktionen Anlass geben könnten.

Die Herstellung von Rhodanlösungen in Alkohol vermittels Brom erregte aber bei mir ein gewisses Bedenken, und

die Verwendung von Jod war aus mehreren Gründen ungeeignet.

Nun können aber Lösungen von Rhodaniden der betreffenden Metalle in absolutem Alkohol mit fast beliebigen organischen Flüssigkeiten verdünnt werden, ohne dass Ausscheidung von Rhodanid oder Zerfallen der Flüssigkeit in zwei Schichten stattfindet, und es liess sich deshalb vorhersehen, dass in Rhodanlösungen in CS_2, CCl_4 u. s. w., die mit Brom darzustellen sind, die Rhodanidbildung erfolgen würde, nachdem diese Rhodanlösungen mit absolutem Alkohol verdünnt worden waren.

Tatsächlich konnte dies durch den Versuch bestätigt werden.

Von den Elementen der dritten und vierten Reihe des periodischen Systems habe ich das *Aluminium* und das *Zinn* auf ihr Verhalten gegenüber Rhodan untersucht.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse der Stanni- und Aluminiumrhodanide in organischen Flüssigkeiten war mir von vornherein nichts bekannt, weshalb ich Versuche aufs Geratewohl anstellen musste.

Es stellte sich dabei heraus, dass Al und Sn immer bei Gegenwart von Alkohol von Rhodan angegriffen werden, aber ausserdem auch bei Gegenwart von Äther, gleichgültig mit welchem Solvens letzterer gemischt ist. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Metalle As und Sb, doch werden diese auch bei Abwesenheit von Äther durch Rhodan in die entsprechenden Rhodanide übergeführt, so z. B. von Rhodan in Schwefelkohlenstoff.

Von den Edelmetallen sind nur Ag und Au untersucht worden.

Au wird von Jod bei Gegenwart von Äther merkbar angegriffen, weshalb es nicht ausgeschlossen schien, dass auch mit Rhodan Einwirkung stattfinden könnte.

Zink.

Zinkrhodanid, $Zn(SCN)_2$, wurde zum erstenmal von Meitzendorff[1] dargestellt und zwar durch Auflösen von $ZnCO_3$ in wässerigem HSCN.

Es stellt einen weissen, kristallinischen Körper dar, der in Wasser und Alkohol ausserordentlich leichtlöslich und daher schwer in kristallisiertem Zustand zu erhalten ist.

Der Versuch, $Zn(SCN)_2$ durch Einwirkung von Rhodan auf Zink zu gewinnen, wurde wie folgt ausgeführt.

Eine ca. 1-normale Rhodanlösung in CS_2, mit etwa $^1/_5$ ihres Volumens absolutem Alkohol gemischt, wurde mit sog. pulverisiertem Zink in rechtgrossem Überschuss geschüttelt.

Eine energische Reaktion, von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, setzte sofort ein.

Um die Zerstörung des Rhodans durch die Reaktionswärme zu vermeiden, wurde das Reaktionsgefäss mit Eiswasser gekühlt.

Nach etwa einer halben Stunde schien die Einwirkung beendet zu sein.

Die hellgelbe Lösung wurde nun vom Zn-Überschusse abfiltriert und auf freies Rhodan folgendermassen untersucht.

Eine kleine Menge der Lösung wurde mit H_2O geschüttelt und die wässerige Lösung nach Ansäuern mit HCl auf H_2SO_4 geprüft. Sie blieb indessen auch nach Zusatz von $BaCl_2$ völlig klar.

Eine zweite Quantität der CS_2-Lösung wurde mit Fe-Pulver behandelt, die ausbleibende Rotfärbung erwies ebenfalls das Nichtvorhandensein von freiem Rhodan in der Lösung.

Ein Teil der beim Ausschütteln mit Wasser erhaltenen Lösung wurde mit Na_2CO_3 versetzt, wobei ein reichlicher Niederschlag von $ZnCO_3$ entstand. In derselben wässerigen Lösung erzeugte $FeCl_3$ eine intensiv rotbraune Färbung und $AgNO_3$ einen dicken käsigen Niederschlag von AgSCN.

Es war somit festgestellt, dass die CS_2-Lösung *Zinkrhodanid* enthielt.

[1] Pogg. Ann. **56**, 74 (1842).

Die Versuche, das Zinkrhodanid aus der Lösung als reine Verbindung zu isolieren, misslangen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels vom Wasserbade blieb als Rückstand eine kristallinische, gelbgefärbte, wiederlich riechende Substanz übrig.

Als diese mit Wasser digeriert wurde, löste sie sich nicht vollständig auf, sondern lieferte einen gelben Rückstand.

Die wässerige Lösung ergab kräftige Reaktionen für die Zn- und SCN-Ionen.

Wegen der grossen Schwierigkeiten, das Zinkrhodanid durch Umkristallisieren zu reinigen, habe ich mich mit den qualitativen Ergebnissen des Versuches begnügt.

Kadmium.

Kadmiumrhodanid, $Cd(SCN)_2$, wurde wie Zinkrhodanid zuerst von Meitzendorff[1] dargestellt.

Die Verbindung wurde durch Sättigung von HSCN mit $CdCO_3$ und Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation erhalten.

$Cd(SCN)_2$ ist wie $Zn(SCN)_2$ weiss und kristallinisch, es unterscheidet sich jedoch vom letzteren durch eine erheblich geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Es ist daher leicht aus Wasser in kristallisiertem Zustande zu erhalten; die Kristalle sind aber nicht gut ausgebildet.

Beim Versuche, $Cd(SCN)_2$ aus metallischem Cd und Rhodan zu gewinnen, wurde dasselbe Verfahren wie bei der Herstellung von $Zn(SCN)_2$ benutzt, eine etwa 1-normale CS_2-Rhodanlösung, mit absolutem Alkohol verdünnt, wurde mit blechförmigem Cd in Überschuss geschüttelt.

Das Metall wurde merkbar von der Lösung geätzt; die Einwirkung war jedoch bei weitem nicht so energisch wie

[1] Pogg. Ann. **56**, 81 (1842).

beim Zn. Nach etwa halbstündigem Schütteln konnte das Eintreten von Ausfällung einer weissen Substanz beobachtet werden. Die Reaktion wurde durch mehrstündiges Schütteln in der Maschine zu Ende gebracht; das Nichtvorhandensein von freiem Rhodan dann in der beim Zn erwähnten Weise ermittelt.

In der Lösung waren vermittelst der gewöhnlichen Reagenzien beträchtliche Mengen von $Cd(SCN)_2$ nachzuweisen.

Die weisse ausgefällte Substanz wurde von der Mutterlauge separiert, mit CS_2 gewaschen und zunächst einer qualitativen Untersuchung unterzogen, aus der sich ergab, dass sie wenigstens zum Teil aus $Cd(SCN)_2$ bestand.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser wurde die Substanz analysiert.

Cd wurde dabei als Sulfat bestimmt. Von den Elementen der Rhodangruppe hielt ich es für hinreichend, nur den *Schwefel* zu bestimmen. Die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure wurde nach einer Methode vollführt, die ich seitdem fast ausschliesslich bei der Schwefelbestimmung anorganischer Rhodanide gebraucht habe.

Die Substanz, in wässeriger Lösung oder in Wasser suspendiert, wird zunächst mit Brom behandelt, bis die Flüssigkeit davon gefärbt wird. Das *Cyan* des Rhodanradikals wird dabei als Bromcyan CN.Br entlassen und der *Schwefel* zum grössten Teil, obgleich nie vollständig, in Schwefelsäure umgewandelt. Nun wird mit einem grossen Überschusse von konzentrierter oder besser rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, bis HNO_3 völlig beseitigt worden ist, danach mit Wasser verdünnt und mit $BaCl_2$ gefällt.

Das Verfahren ist sehr einfach und liefert befriedigende Resultate.

0,7204 g gab 0,6451 g $CdSO_4$
0,3776 „ „ 0,7288 „ $BaSO_4$

Berechn. f. $Cd(SCN)_2$	Gef.
Cd = 49,13 %	= 48,27 %
S = 28,02 „	= 26,50 „

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten ist ja keine vorzügliche, jedoch, wie mir scheint. genügend, um die Identität der Substanz mit Kadmiumrhodanid ausser Zweifel zu stellen.

Die bei der Einwirkung des Rhodans auf Kadmium verbrauchte *Cd*-Menge entspricht keineswegs der zur Herstellung der Rhodanlösung verwandten Brommenge, sondern ist erheblich geringer. Es macht dies wahrscheinlich, dass ausser Rhodanidbildung kompliziertere Reaktionen, woran der Alkohol teilnimmt, sich abspielen.

Quecksilber.

Eine Lösung von Rhodan in reinem CCl_4, aus ca. 12 g Br in 200 ccm CCl_4 hergestellt, wurde mit einem grossen Überschusse von Quecksilber geschüttelt.

Es trat dabei sofortige Einwirkung ein, es entstand ein grauweisser Niederschlag, und das Quecksilber zerfiel allmählich zum Teil in ein graues Pulver.

Das Umschütteln wurde 6 Stunden in Maschine fortgesetzt, nach welcher Zeit die Lösung nicht weiter die Reaktionen des freien Rhodans und auch nicht diejenigen des Rhodanwasserstoffs zeigte.

Sie war also sowohl von Rhodan wie von Rhodaniden völlig frei.

Das grauliche Reaktionsprodukt wurde nun abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen und getrocknet. Demselben waren grosse Mengen Quecksilber beigemischt; durch Kneten der mit Alkohol benetzten Masse gelang es mir, das fein zerteilte Quecksilber zum grössten Teil zu grösseren Tropfen zusammenzureiben und somit zu entfernen.

Der Rückstand, der etwa 31 g einer lichtgrauen Substanz betrug, wurde mit Wasser ausgekocht, um zu ermitteln, ob bei der Reaktion $Hg(SCN)_2$ entstanden war.

Dieses Rhodanid besitzt nämlich eine erhebliche Löslichkeit in heissem Wasser.

Beim Behandeln des wässerigen Extrakts mit H_2S entstand nur eine hellbraune Färbung, die Abwesenheit des $Hg(SCN)_2$ als Reaktionsprodukt anzeigend.

Die graue Masse wurde nun zwecks Entfernens der letzten Reste des Quecksilbers auf dem Wasserbade mit stark verdünnter Salpetersäure digeriert.

Die Farbe wurde dabei immer heller, und nach etwa zweistündigem Erhitzen war alles Quecksilber verzehrt, und der Niederschlag hatte einen gelblich weissen Farbenton angenommen. Er wurde nun einige Male durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, sodann auf dem Filtrum nochmals mit heissem Wasser gewaschen und dann in Trockenschrank bei etwa 70° getrocknet.

Die Schwefelbestimmung der Substanz geschah nach der beim Kadmium angegebenen Methode, das Ermitteln des Hg-Werts wurde wie folgt durchgeführt.

Die Substanz wurde in Bromwasser gelöst, der Überschuss an Br mit SO_2 beseitigt und das überschüssige SO_2 seinerseits durch mehrstündiges Saugen eines Luftstroms durch die Flüssigkeit entfernt. Aus der so präparierten Lösung wurde das Hg mit H_2S ausgefällt und als HgS gewogen.

I 0,5867 g gab 0,5295 g HgS
0,9393 „ „ 0,8307 „ $BaSO_4$

II 1,0589 „ „ 0,9436 „ „

Ber. f. $Hg_2(SCN)_2$	Gef. I	Gef. II
Hg = 77,50 %	= 77,77 %	—
S = 12,42 „	= 12,19 „	= 12,24 %

Aus den Analysen geht also hervor, *dass die gelbweisse Substanz mit Quecksilberrhodanür, $Hg_2(SCN)_2$, identisch war.*

Sie zeigte übrigens in ihren Reaktionen die grösste Übereinstimmung mit in anderer Weise dargestelltem $Hg_2(SCN)_2$.

Die Einwirkung des freien Rhodans auf Quecksilber wurde auch in absolutem Äther und Schwefelkohlenstoff studiert. Wie zu erwarten war, stellte sich aus diesen Versuchen

heraus, dass in den fraglichen Solvenzien ebenfalls nur $Hg_2(SCN)_2$ gebildet wird, weshalb der Schluss gezogen werden kann, dass, *wenn Rhodan auf Quecksilber in Überschuss einwirken darf, Quecksilberrhodanür ausschliesslich erzeugt wird.*

Aluminium.

Eine aus 16 g Br in 200 ccm absolutem Äther hergestellte Rhodanlösung wurde mit Aluminiumspänen in grossem Überschusse geschüttelt. Das erste Anzeichen einer Einwirkung des Rhodans auf das Metall war eine nach etwa halbstündigem Umschütteln eintretende Rotfärbung des Äthers, wahrscheinlich von kleinen Mengen von Eisen im Aluminium herrührend.

Etwa zur gleichen Zeit fing ein graubrauner kristallinischer Körper an sich aus der Lösung auszuscheiden.

Nach etwa 12 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen; eine beträchtliche Quantität war da ausgefällt worden, und in der Lösung konnte freies Rhodan nicht weiter nachgewiesen werden.

Die ätherische Lösung wurde filtriert und die Hauptmenge des Äthers auf einem schwach siedenden Wasserbade abdestilliert. Als etwa 20 ccm der Flüssigkeit übrig waren, trat Kristallisation einer weissen Substanz ein. Das Destillieren wurde nun abgebrochen, die graue Kristallmasse mit dem ätherischen Destillat digeriert und die so erhaltene Lösung in den Destillierkolben hineinfiltriert, wonach die Destillation aufs neue bis zur eintretenden Kristallisation fortgesetzt wurde. Das Verfahren wurde so lange wiederholt, bis die Kristallmasse erschöpft war. Als Rückstand blieb nur eine kleine Menge eines graulichen, amorphen Körpers übrig.

Die extrahierten Kristalle wurden durch Dekantieren mit kleinen Mengen absoluten Äthers gereinigt, bis das Dekantat völlig farblos wurde.

Der rückständige Äther wurde nun abgesogen und der ganz trockne, r e i n w e i s s e Kristallrückstand in ein grösseres Wägeglas, das in Exsiccator aufbewahrt wurde, hinübergebracht.

Der so gewonnene, in Tafeln kristallisierende Körper hatte den stechenden Geruch des Rhodanwasserstoffs und erwies sich als äusserst hygroskopisch.

Einige Kristalle, der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, wurden sofort klebrig und zerflossen dann rasch in einen völlig klaren, farblosen Sirup, der sich in Wasser v o l l s t ä n d i g löste. In der wässerigen Lösung konnten Al- und SCN-Ionen nachgewiesen werden. Die Auflösung der Substanz in einer sehr kleinen Menge Wasser geschah unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, ferner entwich dabei Äther, woraus der Schluss zu ziehen war, dass die Substanz eine *Ätherverbindung des Aluminiumrhodanids* darstellte.

Versuche, durch Erhitzen der Substanz den Äther zu vertreiben und auf diese Weise das einfache Rhodanid zu erhalten, schlugen fehl, weil eine durchgreifende Zersetzung dabei eintrat.

Bei der analytischen Untersuchung wurden nur Al und S bestimmt, letzterer durch Oxydation mit Br und HNO_3.

0,4118 g gab 0,0598 g Al_2O_3
0,3764 „ „ 0,7505 „ $BaSO_4$

Ber. f. $Al(SCN)_3\,2(C_2H_5)_2O$	Gef.
Al = 7,74 %	= 7,70 %
S = 27,49 „	= 27,37 „

Den Analysen nach stellte also *die weisse kristallisierte Substanz eine Verbindung von $Al(SCN)_3$ mit 2 Molekülen Äther dar.*

$Al(SCN)_3\,2(C_2H_5)_2O$ ist ausser in Äther auch in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Solvenzien löslich, weshalb es wahrscheinlich auch aus diesen zu erhalten ist, wenn sie mit Äther verdünnt werden.

Das Aluminiumrhodanid ist vorher nicht in kristallisiertem Zustande dargestellt worden.

Versuche, dasselbe zu synthetisieren, wurden schon im Jahre 1842 von Meitzendorff[1] gemacht, der eine wässerige Lösung des Rhodanids durch Sättigung einer Lösung von HSCN mit $Al(OH)_3$ gewann.

Beim Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbade trat Zersetzung ein, indem gelbe amorphe Produkte ausfielen.

Durch Behandeln des Eindampfungsrückstands mit Wasser und nochmaliges Einengen der so gewonnenen Lösung wurde eine gummiartige Masse gewonnen, die M. ohne weiteres als $Al(SCN)_3$ formulierte. Angesichts der grossen Wasserempfindlichkeit der Ätherverbindung des $Al(SCN)_3$ scheint es mir indessen fast unglaublich, dass die von M. erhaltene Substanz mit $Al(SCN)_3$ identisch sei, wahrscheinlich wurde sie von einem basischen Rhodanid oder sogar von $Al(OH)_3$ ausgemacht.

Von den Rhodaniden der übrigen der dritten Hauptgruppe des periodischen Systems zugehörigen Metalle ist meines Wissens nur das *Thalliumrhodanür* vorher dargestellt worden.

Das Rhodanid des Thalliums, $Tl(SCN)_3$, ist bei Zimmertemperatur nicht beständig, wird eine Thallilösung mit KSCN vermischt fällt sogleich das schwerlösliche Rhodanür aus, und die Lösung enthält die Zersetzungsprodukte des freien Rhodans, HSCN, HCN und H_2SO_4.

Ein Versuch, aus metallischem Tl und Rhodan das $Tl(SCN)_3$ zu gewinnen ist daher völlig aussichtslos. Dagegen dürften höchstwahrscheinlich die Analogen des Thalliums, *Indium* und *Gallium*, von Rhodan in Äther angegriffen werden.

Besonders für die Entscheidung, ob $Ga(SCN)_3$ und $In(SCN)_3$ wie $Al(SCN)_3$ mit Äther beständige Additionsverbindungen liefern können, wäre eine Untersuchung darüber von grossem Wert.

---

[1] Pogg. Ann. **56**, 72.

Die Anstellung von Versuchen mit Ga dürfte zwar der grossen Seltenheit des Metalles wegen, ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit liegen, dasselbe gilt jedoch nicht von dem Indium, das aus den chemischen Fabriken zu beziehen ist.

Zinn.

1. Lösungsmittel Äther.

Von den einfachen Rhodanverbindungen des Zinns ist bisher nur das *Stannorhodanid,* $Sn(SCN)_2$, in kristallisiertem Zustande bekannt.

Versuche, das *Stannirhodanid,* $Sn(SCN)_4$ darzustellen, sind zwar nicht ausgeblieben. Von Clasen[1] wurde die Synthese der Verbindung durch Auflösen von frisch ausgefälltem $Sn(OH)_4$ in HSCN versucht, es konnte aber keine Einwirkung der Rhodanwasserstoffsäure auf das Zinnhydrat wahrgenommen werden.

Sein Versuch wurde in neuerer Zeit von H. Aron[2] wieder aufgenommen, der mehrere Stunden lang eine Wasserlösung von HSCN mit $Sn(OH)_4$ schüttelte. In der Tat ging dabei das Zinnhydrat teilweise in Lösung, und beim Einengen dieser wurde als Rückstand ein gelbes zersetzliches Öl erhalten.

Es wurde auch von Aron versucht, $Sn(SCN)_4$ in organischen Solvenzien darzustellen. Durch Umsetzung von $SnCl_4$ mit $Pb(SCN)_2$ in absolutem Äther und Abdampfen des Äthers konnte ein gelbes Öl gewonnen werden, in welchem das Verhältnis der Molekülzahlen des Zinns und des Rhodans 1 : 4 betrug, und welches daher zweifelsohne $Sn(SCN)_4$ enthielt. Es gelang indessen Aron nicht, daraus ein kristallisiertes Produkt zu gewinnen.

Komplexe Stannirhodanverbindungen vom Typus $Me_2Sn(SCN)_6$ sind in neuerer Zeit von Weinland[1] und Bames dargestellt worden.

---

[1] Journ. f. pr. Ch. **96**, 349 (1865).
[2] Dissertation, Berlin 1903.
[3] Zeitschr. f. anorg. Ch. **62**, 258.

Der erste meiner Versuche, $Sn(SCN)_4$ aus Zinnmetall und Rhodan zu gewinnen, wurde mit einer absolut ätherischen Rhodanlösung, aus 16 g Brom in 200 ccm Äther bereitet, angestellt.

Die Lösung wurde mit gefälltem Zinn (von Kahlbaum bezogen) in ziemlich grossem Überschuss geschüttelt.

Nach kurzer Zeit trat unter erheblicher Wärmeentwicklung Reaktion ein, weshalb das Gefäss in Eiswasser niedergetaucht wurde. Von nun an fing ein schweres, gelbes Öl an sich aus der Lösung abzuscheiden, das Zinn zu grossen Klumpen zusammenballend. Durch energisches Umschütteln mit neuen Mengen Zinn konnte erreicht werden, dass das ölige Produkt in Lösung ging. Das Umschütteln wurde einige Stunden in der Schüttelmaschine fortgesetzt, wonach eine qualitative Untersuchung der Lösung vorgenommen wurde.

Der Farbe nach war diese hellgelb. Als eine Probe derselben mit Wasser behandelt wurde, konnte kein H_2SO_4, dagegen mit $FeCl_3$ und $AgNO_3$ reichlich HSCN in der Wasserschicht nachgewiesen werden. Wurde die Ätherlösung zuerst mit farblosem $(NH_4)_2S$ versetzt und dann mit HCl angesäuert, so entstand ein gelber Niederschlag von SnS_2.

Aus diesen Versuchen ging also hervor, dass in der ätherischen Lösung eine *Stannirhodanverbindung* enthalten war, und dass alles Rhodan bei der Reaktion verbraucht wurde.

Zwecks Isolierung der Rhodanverbindung wurde die Lösung bei Zimmerwärme in Vakuum eingedampft und als Rückstand dabei einige ccm eines dickflüssigen gelben Öls erhalten.

Alle Versuche, dieses Öl in Kristallen umzuwandeln, misslangen, selbst bei Abkühlen in Kältemischung konnte keine Spur von Kristallen entdeckt werden. Das Öl war in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, bei Behandeln mit Wasser trat Zersetzung unter Abscheidung eines gelbweissen Niederschlages ein.

Als Resultat des obigen Versuches ergab sich also, dass Rhodan in absolutem Äther mit Zinn eine *Stannirhodanver-*

bindung liefert, dass dieselbe aber aus Äther, wahrscheinlich ihrer ungemein grossen Löslichkeit in diesem Solvens wegen, nicht als wohlcharakterisiertes chemisches Individuum gewonnen werden kann.

Es blieb mir also nur übrig, ein anderes Lösungsmittel zu wählen.

Zunächst wurde in dieser Hinsicht Schwefelkohlenstoff versucht, es stellte sich aber sogleich heraus, dass eine Rhodanlösung in diesem Solvens ohne Einwirkung auf Sn war. Der wahrscheinlichste Grund dieser Indifferenz war Unlöslichkeit des Stannirhodanids in CS_2.

Die grosse Löslichkeit des Rhodanids in Äther führte mich dann auf den Gedanken, dass man durch einen geringen Zusatz von Äther zum Schwefelkohlenstoff vielleicht ein Solvens mit angemessener Löslichkeit herstellen könnte.

2. Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff und Äther.

Eine Lösung von Rhodan in CS_2 aus 16 g Br in 200 ccm CS_2 bereitet und mit etwa 30 g absolutem Äther verdünnt, wurde mit gefälltem Zinn, etwa 11,8 g oder dem doppelten der berechneten Menge, geschüttelt.

Es fand dabei eine sichtbare Einwirkung auf das Metall statt, die jedoch nicht von nennenswerter Wärmeentwicklung und auch nicht von Abscheidung eines öligen Produkts begleitet war.

Das Schütteln dauerte etwa 12 Stunden, nach welcher Zeit freies Rhodan in der Lösung nicht weiter nachgewiesen werden konnte, dagegen grosse Mengen einer Stannirhodanverbindung.

Von den anfänglichen 11,8 g Sn waren nun 6,4 g übrig, weshalb statt der berechneten 5,9 bei der Reaktion 5,4 g Zinn verzehrt wurden.

Die sich ergebende, hellgelbe Lösung wurde bei Zimmerwärme in Vakuum eingeengt. Als sie ein wenig konzentriert worden und ihre Temperatur durch das lebhafte Kochen der Flüssigkeit erniedrigt war, trat Kristallisation

ein, wobei gelbgefärbte, wie es schien, prismatische Kristalle sich abschieden.

Die Konzentrierung der Lösung wurde so weit getrieben, dass ihr Volumen etwa das halbe des anfänglichen betrug.

Es waren da mehrere Gramm kristallisierter Substanz ausgefallen.

Die Kristalle wurden von der Mutterlauge durch Filtrieren durch einen kleineren Büchnertrichter separiert, wobei besondere Massregeln zur Fernhaltung der Feuchtigkeit ergriffen wurden.

Um anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu entfernen, wurde sodann während einer Viertelstunde ein trockner Luftstrom über die Kristallmasse gesogen.

Der so dargestellte Körper war gelbgefärbt, die Färbung war indessen nicht homogen und stammte daher aller Wahrscheinlichkeit nach von Beimischungen her.

Die Substanz rauchte schwach an der Luft und roch stechend nach Rhodanwasserstoff. Der Luftfeuchtigkeit gegenüber erwies sie sich als sehr empfindlich, indem sie davon sofort klebrig wurde und dann ziemlich rasch in einen gelben völlig klaren Sirup zerfloss. Dieser trocknete allmählich beim Liegen an der Luft zu einem gelben Harz ein; wurde er mit Wasser übergossen, so trat Zersetzung ein.

In einem Glasrohre eingeschmolzen, kann die Substanz monatelang aufbewahrt werden, ohne sichtbare Veränderung zu erleiden. Wird sie dagegen in Vakuum aufbewahrt, so verliert sie allmählich ihr kristallinisches Aussehen und nimmt gleichzeitig eine immer dunklere, zuletzt hellbraune Farbe an. Es kann dies nicht anders gedeutet werden, als dass im Vakuum etwas von der Substanz entweicht.

Beim Öffnen der Vakuumglocke, worin eine grössere Menge des kristallisierten Körpers einige Zeit verwahrt wurde, konnte ein unverkennbarer Geruch nach Äther verspürt werden, weshalb in der kristallisierten Substanz offenbar ein Ätheradditionsprodukt vorlag.

Demgemäss nimmt der braune Körper, in dem sich letzteres in Vakuum verwandelt, bei der Einwirkung von Äther

diesen mit grosser Begierde unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf.

Die Analyse des gelben kristallisierten Körpers wurde selbstverständlich an einem frisch dargestellten Präparat durchgeführt.

Das *Zinn* bestimmte ich in der Weise, dass die Substanz zuerst mit Brom und dann mit rauchender Salpetersäure oxydiert wurde, wonach das Zinn nach Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser nach dem Verfahren von Löwenthal in $Sn(OH)_4$ übergeführt und als SnO_2 gewogen wurde.

Für die *S-Bestimmung* wurde zunächst wie gewöhnlich mit Br und HNO_3 oxydiert, sodann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser suspendiert, wonach durch etwa 2-stündiges Einleiten von H_2S die Zinnsäure in SnS_2 vollständig übergeführt wurde. Aus dem Filtrat wurde dann nach dem Vertreiben des H_2S mit CO_2, H_2SO_4 mit $BaCl_2$ ausgefällt.

Durch einen besonderen Versuch wurde ermittelt, dass während der Zersetzung der Zinnsäure mit H_2S keine nachweisbaren Mengen des letzteren zu Schwefelsäure oxydiert werden.

Auf das Ermitteln des Äthergehaltes der Substanz wurde, deren Zersetzlichkeit wegen verzichtet.

0,8399 g gab 0,2513 g SnO_2
0,4743 „ „ 0,8859 „ $BaSO_4$

Ber. f. $Sn(SCN)_4 2(C_2H_5)_2O$	Gef.
Sn = 23,80 %	= 23,58 %
S = 25,65 „	= 25,64 „

Aus den Analysen geht somit hervor, dass in der kristallisierten Substanz *eine Verbindung von $Sn(SCN)_4$ mit 2 Molekülen Äther vorliegt.* Die Zahl der addierten Äthermoleküle ist also dieselbe wie im Ätherat des $Al(SCN)_3$.

Während aber letzteres den Äther sehr fest zurückhält $[Al(SCN)_3 2(C_2H_5)_2O$ kann über konz. H_2SO_4 in Vakuum

mehrere Tage ohne Zersetzung aufbewahrt werden], sind die Äthermoleküle in der Stanniverbindung offenbar sehr locker gebunden.

Es erklärt dies das Verhalten des Stannirhodanids CS_2, C_6H_6 und anderen organischen Solvenzien gegenüber.

Versucht man nämlich $Sn(SCN)_4 2(C_2H_5)_2O$ in diesen Flüssigkeiten in Lösung zu bringen, so erleidet die Substanz schon bei Zimmerwärme Zersetzung, indem gelbe, scheinbar amorphe Körper sich abscheiden. Werden aber die genannten Flüssigkeiten mit ein wenig Äther verdünnt, so tritt vollständige Auflösung ein.

Möglicherweise liegt in den amorphen Zersetzungsprodukten das einfache *Stannirhodanid,* $Sn(SCN)_4$, vor.

Aus der Mutterlauge des Stannirhodanids wurde versucht, durch weiteres Einengen in Vakuum neue Mengen Rhodanid zu gewinnen. Statt Kristalle wurde aber dabei ein dunkelgefärbtes Öl abgeschieden, das beim Zusetzen von ein wenig Äther wieder in Lösung ging.

Als nun diese Lösung eingeengt wurde, trat wirklich Kristallisation ein; die gewonnenen Kristalle waren aber bei weitem dunkler gefärbt als die früher erhaltenen.

Bei Stehen in geschlossenem Gefässe nimmt die Lösung des Stannirhodanids in Schwefelkohlenstoffäthergemisch eine immer d u n k l e r e Farbe an und wird zuletzt schwarzbraun.

Um einigermassen reines kristallisiertes Rhodanid aus der Lösung zu gewinnen, ist deshalb das Einengen in Vakuum s o f o r t nach der Herstellung vorzunehmen.

Wie später berichtet werden soll, ist es mir gelungen nach einem anderen Verfahren $Sn(SCN)_4 2(C_2H_5)_2O$ als völlig f a r b l o s e Verbindung darzustellen.

Phosphor.

Der gelbe Phosphor ist, wie bekannt, in vielen organischen Flüssigkeiten erheblich löslich und verbindet sich in der-

artiger Lösung in meistens glatter Reaktion mit *Jod* zu PJ_2 oder PJ_3.

Ich erachtete es daher für recht wahrscheinlich, dass auch das reaktive *Rhodan* unter gleichartigen Bedingungen mit Phosphor reagieren würde.

Als Lösungsmittel wurde Schwefelkohlenstoff gewählt, in dem sowohl der gelbe Phosphor wie dessen Halogenide leichtlöslich sind.

Der Versuch wurde folgendermassen durchgeführt.

Eine aus 20 g Brom in 200 ccm CS_2 bereitete Rhodanlösung mit etwa 20 g absolutem Äther verdünnt, wurde allmählich unter Kühlung mit Eiswasser mit einer vermittelst P_2O_5 getrockneten Lösung von 2 g gelben Phosphor in 50 ccm CS_2 gemischt. Der Ätherzusatz bezweckte, das Entstehen eines Ätheradditionsprodukts zu ermöglichen.

Während des Vermischens der Rhodan- und Phosphorlösungen blieb die Flüssigkeit klar, bald darauf fing sie aber an, sich zu trüben, und nach wenigen Augenblicken trat Ausfällung eines orangefarbigen, scheinbar amorphen Körpers ein.

Das Reaktionsgemisch wurde anfänglich mit Eiswasser gekühlt, dann einige Stunden sich selbst überlassen, wonach die Mutterlauge, die noch beträchtliche Mengen Phosphor enthielt, abgesogen und der Niederschlag mehrmals mit CS_2 gewaschen wurde.

Zwecks Entfernung der letzten Spuren von CS_2, die er hartnäckig zurückhielt, wurde der gelbe Körper kurze Zeit im Trockenschrank bei sehr gelinder Wärme erhitzt.

Die in der angegebenen Weise bereitete Substanz war von pomeranzengelber Farbe und erwies sich als in den gebräuchlichsten Solvenzien unlöslich.

In wässerigen Alkalien sowie in konzentriertem Ammoniak löste sie sich dagegen vollständig mit rotgelber Farbe. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel ein schmutzig gelber Körper als flockiger Niederschlag aus.

Es wurde eine vollständige Elementaranalyse der Substanz ausgeführt. C und N wurden nach Liebig bez. Dumas ermittelt, S und P nach Carius.

0,2603 g gab 0,0315 g $Mg_2P_2O_7$
0,1825 „ „ 0,6269 „ $BaSO_4$
0,0897 „ „ 17,7 ccm N von 18° u. 745 mm
0,1928 „ „ 0,1225 g CO_2 u. 0,0303 g H_2O

Ber. f. $P(SCN)_5$	Gef.
P = 9,64 %	= 3,29 %
N = 21,80 „	= 22,56 „
C = 18,66 „	= 17,33 „
S = 49,86 „	= 47,17 „
	H = 1,76 „

Ein zweites Präparat, das bei Abwesenheit von Äther dargestellt wurde, lieferte die folgenden Werte:

0,1954 g gab 0,0243 g $Mg_2P_2O_7$
0,2508 „ „ 0,8407 „ $BaSO_4$
0,1408 „ „ 26,9 ccm N von 17° u. 754 mm
0,2100 „ „ 0,1503 g CO_2 u. 0,0211 g H_2O

Gef.
P = 3,46 %
S = 46,03 „
N = 22,31 „
C = 19,52 „
H = 1,12 „

Die ermittelten S-, N- und C-Werte stimmen mit den für das Phosphorpentarhodanid berechneten leidlich überein, während der P-Wert hingegen nur etwa $^1/_3$ des berechneten beträgt.

Die gefundenen analytischen Data lassen kaum die Aufstellung einer wahrscheinlichen Formel des gelben Körpers zu.

Um Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion, die zu seiner Bildung führt, zu erhalten, dürfte es zweckmässig sein, die Einwirkung des Rhodans auf *Phosphortrirhodanid*, $P(SCN)_3$, etwas näher zu verfolgen.

$P(SCN)_3$[1] stellt ein ziemlich hochsiedendes Öl dar, das leicht aus PCl_3 und $Pb(SCN)_2$ in Benzol zu gewinnen ist. Wenn es sich nun herausstellt, dass Rhodan mit $P(SCN)_3$ amorphe gelbe Produkte, die mit den aus Rhodan und Phos-

[1] Miquel, A. ch. [5] **11**, 341 (1877); A. E. Dixon, Soc. **79**, 541 (1901), **85**, 350 (1904).

phor gewonnenen übereinstimmen, liefert, so wäre damit eine recht gute Stütze für die Hypothese erbracht, dass $P(SCN)_3$ als Zwischenprodukt bei der Einwirkung des freien Rhodans auf Phosphor entsteht.

Arsen.

1. Lösungsmittel Äther.

Etwa 5 g in CO_2-Strom sublimiertes Arsen wurde mit einer Lösung von Rhodan in absolutem Äther geschüttelt.

Die Rhodanmenge, die zur Verwendung kam, war nach der Formel des *Arsentrirhodanids,* $As(SCN)_3$ berechnet.

Das Metall wurde augenscheinlich sehr träge von der Rhodanlösung angegriffen, weshalb das Umschütteln mehrere Tage hindurch fortgesetzt wurde.

Als sich der Arsenrückstand nicht weiter verminderte, wurde das Schütteln abgebrochen und das Gewicht des Rückstands ermittelt. Es betrug ca. 2 g.

Während der Reaktion war eine kleine Menge eines gelben amorphen Körpers ausgefallen.

In der ätherischen Lösung konnte freies Rhodan weder durch Schütteln mit Eisenpulver noch mittelst der H_2SO_4-Reaktion nachgewiesen werden, dagegen war die Anwesenheit von grossen Mengen einer *Arsenrhodanverbindung* leicht zu ermitteln.

Bei einem Versuche die Lösung ohne Innehalten besonderer Vorsichtsmassregeln zu filtrieren, wurde diese getrübt, wahrscheinlich durch hydrolytische Wirkung der Luftfeuchtigkeit.

Die Trübung konnte indessen vermieden werden, wenn die Filtrierung in einer trocknen Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde.

Die Lösung rauchte schwach an der Luft und roch stechend nach Rhodanwasserstoff.

Zwecks Isolierung des in der ätherischen Lösung vorhandenen Rhodanids wurde diese in Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingeengt. Beim Einengen verhielt sich aber die

Lösung genau wie die ätherische Lösung des Stannirhodanids, sie lieferte keine Kristalle, sondern ging allmählich in ein gelbes Öl über. Beim Aufbewahren über Nacht in Exsiccator wurde dieses Öl getrübt und trocknete dann rasch zu einem gelben Harz ein.

Das gelbbraune Pulver, das dieses nach Zerreiben darstellte, hatte denselben stechenden Geruch wie die Lösung. Es enthielt aber anscheinend nur geringe Mengen unveränderten Rhodanids, da beim Digerieren mit Äther nur geringfügige Quantitäten davon sich auflösten.

In NaOH war das Harz vollständig, mit brauner Farbe löslich.

2. Das Lösungsmittel CS_2.

Aus dem vorstehenden ergab sich, dass Rhodan in absolutem Äther mit metallischem Arsen eine Arsenrhodanverbindung liefert, dass aber diese aus Äther nicht als wohldefinierte Verbindung isoliert werden kann. Es wurde daher ein Versuch mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel angestellt.

Eine Lösung von Rhodan in gereinigtem CS_2, aus etwa 16 g Br in 200 ccm CS_2 bereitet, wurde mit einem grossen Überschusse, etwa 50 g, von gepulvertem Arsen während 12 Stunden geschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit gab die Prüfung der Lösung auf freies Rhodan ein negatives Resultat, dagegen waren erhebliche Mengen eines *Arsenrhodanids* nachzuweisen. Die schwach gelbe Lösung wurde in Kohlensäureatmosphäre filtriert und dann in Vakuum eingeengt. Als das Volumen der Flüssigkeit um etwas mehr als das halbe vermindert worden war, bekleideten sich die Wandungen der Saugflasche mit farblosen Kristallen, und bald trat eine reichliche Kristallisation ein.

Das Konzentrieren der Lösung wurde so weit getrieben, dass die sich abscheidenden Kristalle einen schwach gelblichen Farbenton zeigten. Die Mutterlauge wurde nun abgesogen und über die Kristalle auf dem Filtrum so lange ein trockner

Luftstrom gesogen, bis der Geruch nach CS_2 verschwunden war. Ich benutzte dazu zwei gleichgrosse Trichter mit plangeschliffenen Rändern, der untere enthielt die Siebscheibe und wurde vermittelst eines Korks mit der Saugflasche verbunden, der obere war mittelst eines Gummischlauchs mit zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure in Verbindung.

Die anfänglich stark glänzende, weisse Kristallmasse verlor während des Vertreibens des Schwefelkohlenstoffs ihren Glanz; nach beendeter Operation wurde sie in ein Wägeglas mit gut eingeschliffenem Stöpsel hinübergebracht und in Exsiccator aufbewahrt.

Bei der Analyse wurden nur As- und S-Bestimmungen ausgeführt.

Die Substanz wurde, in NaOH gelöst, mit Brom in Überschuss oxydiert, die alkalische Lösung dann mit grösster Vorsicht mit einem grösseren Überschusse von konzentrierter HNO_3 vermischt und damit bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Der rein weisse, kristallinische Rückstand wurde in HCl gelöst und damit wiederholt eingedampft, um HNO_3 gänzlich zu beseitigen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure mit $BaCl_2$ ausgefällt.

Im Filtrate von $BaSO_4$ wurde, nachdem $BaCl_2$ mit H_2SO_4 beseitigt worden war, die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt und als Pyroarsenat gewogen.

0,3769 g gab 1,0050 g $BaSO_4$ u. 0,2463 g $Mg_2As_2O_7$

Ber. f. $As(SCN)_3$	Gef.
S = 38,58 %	= 36,61 %
As = 30,08 „	= 31,55 „

Ein Präparat einer zweiten Darstellung lieferte folgende Werte:

0,4482 g gab 1,1971 g $BaSO_4$ u. 0,2888 g $Mg_2As_2O_7$

Gef.
S = 36,67 %
As = 31,11 „

Die Übereinstimmung der gefundenen und der für $As(SCN)_3$ berechneten Prozentzahlen ist ja nicht besonders

befriedigend, da aber aus der qualitativen Untersuchung der Substanz hervorging, dass diese ein *Arsenrhodanid* enthielt, kann ohne Bedenken aus den Analysen gefolgert werden, *dass die weisse, kristallisierte Substanz ihrer Hauptmenge nach aus $As(SCN)_3$ bestand.*

Das freie Rhodan liefert also mit metallischem Arsen Arsentrirhodanid $As(SCN)_3$. Die Beimischungen sind wahrscheinlich As_2O_3 oder ein Oxyrhodanid, durch Einwirkung der Feuchtigkeit gebildet. Dass die Substanz nicht ganz rein war, ging auch daraus hervor, dass sie beim Auflösen in CS_2 einen kleinen Rückstand von weisser bis gelbweisser Farbe zurückliess.

Beim Aufbewahren nimmt das Arsenrhodanid auch in einer ganz trocknen Atmosphäre rasch eine gelbe Farbe an und wird zuletzt gelbbraun. Zugleich verliert es seine kristallinische Struktur und scheint also eine durchgreifende Veränderung zu erleiden.

Ein Arsentrirhodanid ist früher von Miquel[1] beschrieben worden, der seine Synthese durch Einwirkenlassen von $AsCl_3$ auf $Pb(SCN)_2$ versuchte.

Die Reaktion wurde durch gelindes Erhitzen eingeleitet und verlief dann ohne Wärmezufuhr.

Das Rohprodukt, in schlechter Ausbeute erhalten, wurde durch Sublimieren in einem Glasrohr gereinigt, es wurde aber dabei zum grössten Teil zersetzt.

Eine kleine Menge destillierte jedoch unzersetzt über und setzte sich in den kälteren Teilen des Rohrs als Öltröpfchen ab, die nachher zu salmiakähnlichen Kristallen erstarrten.

Eine As-Bestimmung ergab einen As-Gehalt von 31,28 %.

Eigentümlich erscheint die Angabe Miquels, dass $As(SCN)_3$ in Benzol, Äther und anderen organischen Flüssigkeiten unlöslich sei.

Antimon.

Eine grössere Menge pulverisierten Antimons wurde mit einer absolut ätherischen Rhodanlösung, die aus einer etwa

[1] Ann. Ch. [5] **11**, 351.

1-normalen Br-Lösung bereitet wurde, unter stetigem Umschütteln digeriert.

Nach etwa 12 Stunden wurde ein wenig von der schwach gelben Lösung abgegossen, um auf freies Rhodan und eventuell gebildetes $Sb(SCN)_3$ geprüft zu werden. Ersteres konnte nicht nachgewiesen werden, von einem *Antimonrhodanid* waren erhebliche Mengen zugegen.

Der Isolierung dieses Antimonrhodanids traten jedoch grosse Schwierigkeiten entgegen. Die ätherische Lösung erwies sich nämlich gegen Feuchtigkeit derart empfindlich, dass selbst beim Filtrieren derselben in Kohlensäureatmosphäre Ausfallen eines weissen Körpers stattfand. Das *Antimonrhodanid* erschien also als noch hygroskopischer als *Arsenrhodanid,* und da letzteres nur in stark verunreinigtem Zustande erhalten wurde, wurde auf weitere Versuche zur Isolierung des reinen Antimonrhodanids verzichtet. Mit einer speziellen Apparatur würde sich diese zweifelsohne bewerkstelligen lassen.

Die Einwirkung des Rhodans auf Antimon spielt sich auch in Schwefelkohlenstoff ab, wenn die Rhodanlösung mit wenig absolutem Äther gemischt wird.

Die sich ergebende Rhodanidlösung ist ebenso stark hygroskopisch wie die ätherische.

Ein Antimonrhodanid ist meines Wissens nicht vorher dargestellt worden.

Eisen.

Im vorstehenden ist mehrmals die rote Färbung, die ätherische oder mit Äther gemischte Rhodanlösungen beim Umschütteln mit metallischem Eisen ergeben,, als Reagens auf freies Rhodan benutzt worden. Da die rote Farbe ihrer Abstufung nach mit derjenigen ätherischer Eisenrhodanidlösungen übereinstimmte, wurde ohne weiteres angenommen, dass sie von diesem Rhodanide stammte.

Von nicht geringem Interesse war es jedoch, das einfache Eisenrhodanid $Fe(SCN)_3$, das bisher nicht in wasserfreiem Zustande hergestellt zu sein scheint, aus seinen Lösungen als wohlcharakterisierte Verbindung abzuscheiden.

Bei den Versuchen, Eisenrhodanid in grösserem Masstabe aus Eisen und Rhodan zu gewinnen, wurde als Lösungsmittel absoluter Äther gewählt, da ja Anlass zu der Annahme vorlag, dass das Rhodanid in diesem beträchtlich löslich sei.

Das Eisen wurde als Ferrum reductum, nicht pyrophorisch, zur Verwendung gebracht.

Da aus vorläufigen Versuchen sich herausgestellt hatte, dass überschüssiges Ferrum reductum mit Rhodan hauptsächlich *Eisenrhodanür* $Fe(SCN)_2$ gibt, wurde bei den eigentlichen Versuchen das Metall in weniger als der berechneten Menge verwendet. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt.

In einer grösseren Glasflasche mit gut eingeschliffenem Stopfen wurde eine aus 32 g Br in etwas mehr als 300 ccm absolutem Äther dargestellte Rhodanlösung mit 4,6 g Ferrum reductum geschüttelt.

Die theoretische Fe-Menge betrug 7,4 g.

Die Rhodanlösung färbte sich bei der Berührung mit dem Eisenpulver sofort violettrot, wurde rasch undurchsichtig und nahm dann allmählich den rein violetten Farbenton einer Permanganatlösung an. Weil das Rhodan in Überschuss vorhanden war, konnte die Beendigung der Reaktion nicht aus dem Verschwinden des freien Rhodans aus der Lösung ersehen werden, weshalb ich das Umschütteln etwa drei Tage dauern liess, nach welcher Zeit das Eisen vollständig in Rhodanid verwandelt sein musste.

Als ich dann die Lösung filtrieren wollte, stellte es sich heraus, dass eine grosse Menge einer dunkelvioletten, kristallinischen Substanz ausgefallen war und sich zum Teil am Boden des Gefässes sehr hartnäckig festgesetzt hatte.

Die Kristallmasse wurde auf das Saugfiltrum gebracht, rasch mit ein wenig absolutem Äther gewaschen, der Äther

mit einem trocknen Luftstrom vertrieben, und die Substanz dann in ein gewogenes Wägeglas hinübergebracht.

Ihr Gewicht betrug etwa 12 g.

Der so hergestellte Körper bot den Anblick eines kristallinischen dunkelvioletten Pulvers dar, in dem einzelne glänzende Schuppen unterschieden werden konnten. Der Geruch war derselbe stechende, an den des Rhodanwasserstoffs erinnernde, den ich an den Rhodaniden des Al, Sn und As wahrgenommen hatte. Wie letztere erwies sich die Substanz als stark hygroskopisch; beim Stehenlassen an der Luft wurde die Masse bald klebrig und zerfloss dann allmählich in einen dunkelbraunen Sirup.

In Wasser sowie in Alkohol löste sich die Substanz mit der für Eisenrhodanid eigentümlichen Farbe, doch blieb in beiden Solvenzien eine geringe Menge eines schweren, rotbraunen Pulvers zurück. Qualitative Analyse der wässerigen Lösung (die alkoholische verhält sich ebenso) ergab, dass der violette Körper eine *Ferrirhodanverbindung* enthielt, daneben konnte nachgewiesen werden, dass dieser kein *Ferrosalz* beigemischt war.

Bei der quantitativen Analyse der Substanz wurden der Fe-, S- und C-Gehalt ermittelt. Letzterer wurde durch Verbrennung nach Liebig bestimmt, für erstere wurde folgendes Verfahren benutzt.

Zunächst wurde in der vorher beschriebenen Weise mit Brom und Salpetersäure oxydiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der gelbliche Rückstand wurde mit Wasser und einigen Tropfen HCl in Lösung gebracht und dann das Fe als Oxyd mit Ammoniak ausgefällt. Im Filtrate wurde, nach Vertreiben des überschüssigen NH_3, die Schwefelsäure bestimmt.

0,5319 g gab 0,1890 g Fe_2O_3 u. 1,4592 g $BaSO_4$
0,1994 „ „ 0,1084 „ CO_2 u. 0,0143 g H_2O

Berechn. f. $Fe(SCN)_3$	Gef.
Fe = 24,28 %	= 24,80 %
S = 41,78 „	= 37,66 „
C = 15,64 „	= 14,83 „
	H = 0,80 „

Ein Präparat einer zweiten Darstellung ergab:

0,2984 g gab 0,1017 g Fe_2O_3 u. 0,8556 g $BaSO_4$
0,2071 „ „ 0,1144 „ CO_2 u. 0,0146 g H_2O

	Gef.
Fe	= 23,84 %
S	= 39,37 „
C	= 15,07 „
H	= 0,79 „

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Prozentzahlen ist ja keineswegs eine vorzügliche, besonders ist die Differenz der Schwefelwerte erheblich.

Da aber die Substanz sich den Reagenzien gegenüber wie eine Ferrirhodanverbindung betätigte, muss aus den Analysen gefolgert werden, *dass sie ihrer Hauptmenge nach aus $Fe(SCN)_3$ bestand.*

In der Hoffnung, aus der ätherischen Mutterlauge reines kristallisiertes $Fe(SCN)_3$ zu gewinnen, wurde diese bei Zimmerwärme in Vakuum eingeengt. Es kristallisierte jedoch nichts aus, sondern die Flüssigkeit ging allmählich in einen schwarzvioletten Harzkuchen über. Auch beim Abdestillieren des Äthers vom Wasserbade wurde nur ein Harz erhalten. Es war daraus ersichtlich, dass Äther als Kristallisationsflüssigkeit ungeeignet war. In Alkohol erwies sich das $Fe(SCN)_3$ als gar zu leichtlöslich, in CS_2, C_6H_6, CCl_4 hingegen als praktisch unlöslich. Es wurde deshalb auf weitere Versuche, das rohe $Fe(SCN)_3$ zu reinigen, verzichtet.

Ich möchte schliesslich darauf hinweisen, dass die Löslichkeit des $Fe(SCN)_3$ in absolutem Äther recht gering zu sein scheint. Bei obigem Synthesenversuche aus 4,6 g Fe beträgt die theoretische Ausbeute von $Fe(SCN)_3$ etwa 18 g. Tatsächlich wurden 12 g zwar nicht ganz reines Rhodanid ausgeschieden, weshalb die gesättigte ätherische Lösung etwa 6 g $Fe(SCN)_3$ enthielt. Da deren Volumen etwa 300 ccm betrug, ergibt sich also die Löslichkeit des Eisenrhodanids in absolutem Äther zu etwa 2 g in 100 ccm.

Mangan.

Das Verhalten der Rhodanlösungen gegenüber *Mangan* bietet nichts von besonderem Interesse. Das pulverisierte Metall löst sich ziemlich glatt auf, wenn es mit einer alkoholhaltigen Rhodanlösung behandelt wird. Die sich ergebende Lösung enthält ihrem chemischen Verhalten nach ein *Manganorhodanid*, das beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade als schwach braungefärbter Sirup zurückbleibt.

Die ungemein grosse Löslichkeit des Manganorhodanids in Wasser und Alkohol schloss eine Reinigung des Rohprodukts durch Kristallisation aus.

Nickel.

Eine Lösung von Rhodan in CCl_4, mit absolutem Alkohol versetzt, wurde mit gepulvertem Ni geschüttelt.

Die Flüssigkeit färbte sich allmählich t i e f g r ü n.

Nach beendeter Reaktion wurde das Solvens abdestilliert und dabei als Rückstand eine schokoladefarbige Masse von eben derselben Farbe wie wasserfreies $Ni(SCN)_2$ erhalten. In Wasser war diese zum Teil und mit grüner Farbe löslich, in der Lösung konnten Ni- und SCN-Ionen nachgewiesen werden.

Kobalt.

Eine Lösung von Rhodan in CS_2, aus 16 g Br bereitet und mit etwa $^1/_5$ ihres Volumens absolutem Alkohol verdünnt, wurde mit reduziertem *Kobalt* in erheblichem Überschusse geschüttelt.

Die Lösung färbte sich dabei sofort b l a u.

Der Vorgang war von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, weshalb das Gefäss anfänglich mit Eiswasser gekühlt wurde.

Die sich ergebende Lösung war t i e f b l a u und zeigte nicht die Reaktionen des freien Rhodans.

Aus der filtrierten Lösung konnten durch Abdestillieren des Lösungsmittels etwa 15 g einer blauschwarzen, kristallinischen Substanz isoliert werden.

In Wasser war diese mit rosenroter Farbe und ohne nennenswerten Rückstand löslich, die Lösung enthielt Co- und SCN-Ionen. Die blaue Substanz bestand demnach aus einer Kobaltrhodanverbindung, und da sie bei vorsichtigem Erhitzen in ein Produkt von derselben gelbbraunen Farbe wie wasserfreies *Kobaltrhodanür*, $Co(SCN)_2$ überging, musste sie eine Alkoholverbindung des letzteren darstellen. In der Tat nahm das gelbbraune Produkt, wenn es einige Zeit der Einwirkung von Alkoholdämpfen ausgesetzt wurde, die blaue Farbe zurück.

Silber.

Etwa 20 g feinverteiltes *Silber*, aus AgCl durch Reduktion mit $(NH_4)_2SO_3$ hergestellt, wurden mehrere Stunden lang mit einer aus 8 g Br in ca. 100 ccm Äther bereiteten Rhodanlösung geschüttelt. Das Metall erlitt darunter keine sichtbare Veränderung.

Nach Verlauf von etwa 8 Stunden, wurde die Lösung, die erhebliche Mengen freien Rhodans enthielt, abgegossen und die Silbermasse mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet.

Danach wurde mit verdünntem Ammoniak digeriert.

Als die ammoniakalische Lösung mit HNO_3 angesäuert wurde, entstand ein grauweisser Niederschlag, welcher abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde. Sein Gewicht betrug etwa 2 dg. Eine qualitative Untersuchung ergab, dass der Körper aus AgSCN bestand.

Es wird also, wenn man eine ätherische Rhodanlösung auf feinverteiltes Silber einwirken lässt, *Silberrhodanid* in geringer Menge gebildet.

Wie eine ätherische Lösung betätigen sich in dieser Hinsicht auch andere Rhodanlösungen.

Gold.

Über das Verhalten des verflüssigten Rhodans gegenüber *Gold* wurde schon früher S. 37 recht ausführlich gesprochen.

Es erschien mir indessen von recht grossem Interesse, zu entscheiden, ob Rhodan in Lösung von merkbarem Einfluss auf feinverteiltes Gold war.

Als Lösungsmittel wurde absoluter Äther gewählt, in dem sowohl $AuCl_3$ wie $AuBr_3$ leicht löslich sind.

Es wurde eine absolut ätherische Rhodanlösung aus 2.5 g Brom in 50 ccm Äther hergestellt und mit 1.4 g aus $AuCl_3$ durch Reduktion mit $FeSO_4$ gewonnenem Gold geschüttelt.

Die Rhodanquantität entsprach etwas mehr als der für $Au(SCN)_3$ berechneten.

Die anfänglich schwach gelbe Rhodanlösung färbte sich beim Schütteln fast momentan braungelb, die Farbenintensität wuchs alsdann rasch, bis die Flüssigkeit leuchtend rotbraun wurde. Von nun ab konnte während zwanzigstündigen Schüttelns keine Veränderung weder im Aussehen des Goldpulvers, noch in der Färbung der Lösung wahrgenommen werden, weshalb es schien, als ob ein Gleichgewicht eingetreten wäre.

Zwecks Entscheidung darüber, ob während der Einwirkung der Rhodanlösung auf das Gold etwas davon in Lösung gegangen sei, wurde eine kleine Quantität der Lösung mit wässerigem $SnCl_2$ behandelt.

Bei Zimmerwärme wurde jedoch kein Gold ausgeschieden, sondern die Lösung entfärbte sich nur, allein bei Erhitzen färbte sich die wässerige Schicht zunächst weinrot, wonach das Ausfallen von dunkelviolettem, kolloidem Gold einsetzte.

Dieser Befund wies darauf hin, dass die Ätherlösung kleine Goldmengen enthielt.

Die Isolierung der erzeugten Goldverbindung zu versuchen, hielt ich für ganz nutzlos, da deren Quantität offenbar recht gering, und in der Lösung die weitaus grösste Menge des freien Rhodans noch vorhanden war.

Allein die Farbe des Reaktionsprodukt war ihrer Nu-

ance nach mit der Farbe der aus flüssigem Rhodan und Gold gewonnenen ätherlöslichen Substanz übereinstimmend, und da diese als eine Aurirhodanverbindung erkannt wurde, erscheint der Schluss berechtigt, *dass wenn eine absolut ätherische Rhodanlösung auf fein verteiltes Gold einwirkt, kleine Mengen von Aurirhodanid gebildet werden.*

Meines Wissens ist weder *Aurorhodanid,* AuSCN, noch *Aurirhodanid* $Au(SCN)_3$ bisher hergestellt worden.

Komplexsalze von beiden wurden von Cleve[1] dargestellt.

Kap. II. Rhodan und metallorganische Verbindungen.

Die Untersuchungen, über welche nachstehend ein Bericht geliefert werden soll, haben den Zweck gehabt, über die Konstitution des freien Rhodans Aufschluss zu geben.

Es versteht sich von selbst, dass es vor der Inangriffnahme dieser Aufgabe angemessen gewesen wäre, die Molekulargrösse des freien Rhodans zu ermitteln.

Aus Gründen, die später erörtert werden, ist aber vorläufig darauf verzichtet worden.

Als erste Aufgabe trat mir, als ich mich dem Strukturproblem des Rhodans zuwandte, die entgegen, zu entscheiden, welches der drei Atome des Rhodanradikals der eigentliche Träger der augenfälligen elektronegativen Affinität des Rhodans ist. Da es offenbar dieses Atom ist, das beim Vereinigen des Rhodans mit Elementen oder Verbindungen in direkte Verbindung mit diesen tritt, musste die Aufgabe dadurch gelöst werden können, dass man mittels des freien Rhodans Rhodanide von endgültig festgestellter Konstitution herstellte.

Derartige Rhodanide sind die *Alkyl-* und *Arylthiocyanide* nebst ihren Isomeren, den *Senfölen* und ich stellte daher meine Versuche auf die Darstellung organischer Rhodanide aus freiem Rhodan ein.

[1] Journ. f. pr. Ch. **94**, 14 (1865).

Als Ausgangsverbindungen wurden zunächst Organometalle gewählt, die meistens mit Jod in glatter Reaktion Alkyl- oder Aryljodide liefern, und daneben Metalljodide oder Alkyl- bez. Arylmetalljodide.

Da das Rhodan sich als etwa gleich stark negativ wie das Jod erwiesen hatte, erschien es daher als recht wahrscheinlich, dass die Einwirkung des Rhodans auf Organometalle zu *Alkyl-* oder *Arylrhodaniden* führen würde.

Es wurden zunächst die Magnesiumverbindungen untersucht.

Nach Bodroux[1] verläuft die Reaktion des Jods mit aliphatischen und aromatischen Magnesiumhalogeniden nach der Gleichung:

$$A\,.\,MgHlg + J_2 = A\,.\,J + MgHlgJ$$

weshalb der mit Rhodan zu erwartende Vorgang durch:

$$AMgHlg + 2SCN = A\,.\,SCN + MgHlgSCN$$

wiedergegeben wird.

In der Tat traten, als absolut ätherische Rhodanlösungen mit *Äthyl-* und *Phenylmagnesiumbromid* in ebenfalls ätherischer Lösung vermischt wurden, energische Reaktionen ein, wobei als feste Körper *Magnesiumbromid* und *-Rhodanid* nebst gelben amorphen Substanzen ausgeschieden wurden.

Die sich ergebenden Lösungen wurden mit verdünnten Säuren behandelt, mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert.

Aus der Äthyllösung blieb dabei kein Rückstand übrig, die Phenyllösung hingegen lieferte eine gelbe Flüssigkeit von dem penetranten thiophenolartigen Geruch des *Phenylthiocyanids.*

Es gelang mir jedoch nicht, durch Rektifikation ein einheitliches Produkt zu isolieren obgleich etwa 30 g des Rohprodukts dabei zur Anwendung kamen. Das gelbe Öl stellte offenbar eine Mischung mehrerer Verbindungen dar.

Die Einwirkung des Rhodans auf das Grignardsche Reagens scheint also einen nicht ganz einfachen Verlauf zu be-

[1] C. r. 135, 1350.

sitzen, die Ursache dieses Verhaltens ist wahrscheinlich in der grossen Neigung des Reagens, sich an mehrfache Bindungen anzulagern, zu suchen.

Dadurch können nämlich sekundäre Reaktionen eingeleitet werden, wodurch anfänglich erzeugte Alkyl- und Arylrhodanide in andere Produkte umgewandelt werden.

Es erschien mir deshalb plausibel, dass mit Organometallen, deren Additionsbegierde weniger ausgeprägt ist, günstigere Ergebnisse erreicht werden könnten.

Versuche wurden daher mit *Zinkäthyl* $(C_2H_5)_2Zn$ und *Quecksilberphenyl* $(C_6H_5)_2Hg$ angestellt.

I. Quecksilberphenyl.

Zu einer absolut ätherischen Rhodanlösung wurden allmählich 22 g Quecksilberphenyl zugesetzt.

Die Rhodanquantität war nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2SCN = C_6H_5SCN + C_6H_5HgSCN$$

berechnet.

Die $(C_6H_5)_2Hg$-Kristalle lösten sich in der ätherischen Flüssigkeit auf, und letztere nahm sofort den charakteristischen Geruch des *Phenylthiocyanids* an. Nach kurzer Zeit trat das Ausfallen eines goldgelben, kristallinischen Körpers ein, und nach etwa zweistündigem Umschütteln der Mischung war eine ansehnliche Menge derartiger Substanz entstanden.

Nach 20-stündigem Stehen wurde die Kristallmasse abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute ca. 13 g.

Die Ätherlösung wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt, um ein wenig überschüssiges Rhodan als $Hg_2(SCN)_2$ zu entfernen. Die Flüssigkeit wurde nach dieser Behandlung fast farblos.

Der Äther wurde nun auf dem Wasserbade abdestilliert, und als Rückstand einige ccm eines sehr widerlich riechenden Öls, sowie eine geringe Menge eines gelben Körpers erhalten.

Das Öl wurde rektifiziert; nachdem etwas Äther übergegangen war, stieg die Temperatur rasch auf 232°, wonach die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 232° und 234° überdestillierte.

Bei nochmaliger Rektifikation der Mittelfraktion ging zwischen 232° und 233° (korrig) eine fast farblose Flüssigkeit von völlig demselben Geruche wie Phenylthiocyanid über.

Ausbeute 5,5 g.

Da C_6H_5SCN bei 232° siedet, konnte auf die Identität der beiden Flüssigkeiten geschlossen werden.

Bei der Einwirkung des freien Rhodans auf Quecksilberphenyl entsteht also Phenylthiocyanid C_6H_5SCN.

Von dem gelben kristallisierten Körper, der sich aus der Ätherlösung ausschied, wurde eine kleine Quantität mit Wasser ausgekocht. Im Wasser war alsdann kein Quecksilber nachzuweisen, womit festgestellt war, dass die gelbe Substanz kein $Hg(SCN)_2$ enthielt.

Es wurde nun ein Versuch gemacht, diese aus Alkohol zu kristallisieren, worin sie sich als recht schwerlöslich erwies.

Beim Abkühlen der heiss gesättigten Alkohollösung wurde in der Tat die Substanz als farblose Tafeln abgeschieden.

Das Rohprodukt wurde mit heissem Alkohol erschöpfend extrahiert; es blieben dabei nur wenige Decigramm eines gelben, amorphen Körpers übrig.

Die derart rein dargestellte Substanz schmolz 231°—232°,5; der Schmelzpunkt blieb nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol unverändert.

Beim Aufbewahren nahmen die anfänglich farblosen Kristalle einen blassgelben Farbenton an; wurden sie über den Schmelzpunkt erhitzt, trat Zersetzung ein.

Ehe ich an die quantitative Analyse des kristallisierten Körpers heranging, wurden damit einige qualitative

Versuche angestellt, um über dessen Natur Aufschluss zu erhalten.

Zwecks Entscheidung darüber, ob das Rhodan am Hg gebunden war, wurde eine Quantität desselben mit Brom in CS_2 behandelt, wobei eine langsame Entfärbung der Lösung stattfand.

Die sich ergebende Lösung zeigte sämtliche Reaktionen des freien Rhodans. Nun ist in den organischen Rhodaniden, die das Rhodan an den Kohlenstoff gebunden halten, die Rhodangruppe durchaus nicht mit Brom abzuspalten, weshalb aus dem Befunde gefolgert wurde, dass das Rhodan am Quecksilber gebunden sei. Die Substanz musste demnach eine aromatische Quecksilberverbindung sein, und zwar wahrscheinlich *Phenylmerkurirhodanid,* C_6H_5HgSCN. Traf dies aber zu, so musste dieselbe Verbindung aus *Phenylmerkurijodid* C_6H_5HgJ und Rhodan zu erhalten sein, der Gleichung:

$$C_6H_5HgJ + SCN = C_6H_5HgSCN + J$$

gemäss.

Als eine Lösung von Rhodan in CS_2 mit etwas weniger als der äquivalenten Menge C_6H_5HgJ geschüttelt wurde, färbte sich die Flüssigkeit sofort violettrot von freiem Jod.

Nach kurzdauerndem Umschütteln wurde die stark jodhaltige Lösung abgesogen, der Niederschlag mit CS_2 gewaschen und aus Benzol kristallisiert.

Es wurde dabei ein blassgelber Körper erhalten, der bei 230°—231° schmolz.

Eine Mischprobe mit dem Körper vom F. P. 231°—232°,$_5$ ergab den F. P. 231°—232°, weshalb die Substanzen nicht verschieden sein konnten.

Aus diesen Versuchen konnte also gefolgert werden, dass die Substanz vom F. P. 231°—232°,$_5$ mit *Phenylmerkurirhodanid* identisch war. Es wurde dies auch durch die quantitative Untersuchung bestätigt, die sich auf die Ermittlung des Hg-, S- und N-Wertes beschränkte.

Behufs der *Hg*-Analyse wurde die Substanz zunächst mit Brom in geringem Überschuss behandelt, wobei *Brombenzol*

abgeschieden wurde und das Quecksilber in Lösung ging. Der Bromüberschuss wurde mit SO_2 beseitigt und dieses wiederum durch stundenlanges Durchleiten eines Luftstromes. Dabei wurde auch C_6H_5Br entfernt, und aus der so präparierten Lösung wurde nun Hg mit H_2S ausgefällt.

Die *S*-Bestimmung geschah durch Oxydation mit Br und HNO_3, die N-Bestimmung nach Dumas.

0,3964 g gab 0,2765 g HgS
0,6601 „ „ 0,4571 „ $BaSO_4$
0,3261 „ „ 11,7 ccm N von 18° u. 761 mm

Ber. f. C_6H_5HgSCN	Gef.
Hg = 59,67 %	= 60,11 %
S = 9,56 „	= 9,51 „
N = 4,18 „	= 4,21 „

Das *Phenylmerkurirhodanid* ist vorher von R. Otto[1] dargestellt worden nämlich durch Erhitzen von *Quecksilberphenyl* mit *Quecksilberrhodanid* in zugeschmolzenem Rohre. Es wurde dabei als kleine Tafeln von F. P. 226°—227° gewonnen.

Das Ergebnis meiner Untersuchung über die Einwirkung des Rhodans auf Quecksilberphenyl kann kurz in folgender Gleichung zusammengefasst werden:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,SCN = C_6H_5SCN + C_6H_5HgSCN.$$

II. Zinkäthyl.

Eine etwa 1-normale absolut ätherische Rhodanlösung wurde tropfenweise unter stetigem Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von 10 g $(C_2H_5)_2Zn$ in absolutem Äther versetzt.

Die Rhodanmenge entsprach der Gleichung:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 4\,SCN = Zn(SCN)_2 + 2\,C_2H_5SCN$$

[1] Journ. f. pr. Ch. [2] **1**, 181.

Jeder Tropfen der Zinkäthyllösung erzeugte in der Rhodanlösung einen rein weissen Niederschlag, und als die Mischung der Lösungen vollendet war, hatte sich eine beträchtliche Quantität des weissen Körpers abgeschieden.

Die fast farblose Ätherlösung wurde abgesogen, der Niederschlag mit absolutem Äther gewaschen und alsdann getrocknet. Sein Gewicht betrug etwa 13 g.

Der weisse Körper erwies sich als in Wasser ohne Rückstand löslich, in der Lösung konnten grosse Mengen von Zn- und SCN-Ionen nachgewiesen werden.

Bei der Analyse wurde *Zn* als Karbonat gefällt und als Oxyd gewogen, der *Schwefel* in der gewöhnlichen Weise bestimmt:

I 0,2486 g gab 0,1084 g ZnO
0,4944 „ „ 1,2337 „ $BaSO_4$

II 0,3706 „ „ 0,1620 „ ZnO

Berech. f. $Zn(SCN)_2$	Gef. I	Gef. II
Zn = 35,97 %	= 35,03 %	35,12 %
S = 35,27 „	= 34,26 „	—

Die ermittelten Zn- und S-Zahlen weichen um rund 1 % von den berechneten ab. Das bei der Reaktion ausgefällte *Zinkrhodanid* war demgemäss nicht ganz rein.

Die ätherische Mutterlauge wurde zunächst mit Wasser ausgeschüttelt, wobei etwas $Zn(SCN)_2$ in die wässerige Lösung überging. Alsdann wurde mit Na_2CO_3 geschüttelt und zuletzt die Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet.

Beim Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade blieben einige ccm einer gelblichen Flüssigkeit übrig.

Diese wurde der Rektifikation unterworfen. Die Hauptfraktion bildete eine bei 143°—144° siedende farblose Flüssigkeit von eben demselben Geruche wie das gewöhnliche *Äthylthiocyanid.*

Da letzteres bei 145° unter gewöhnlichem Druck siedet, *konnte auf die Identität der gewonnenen Flüssigkeit mit Äthylthiocyanid geschlossen werden.*

Wenn Rhodan mit Zinkäthyl reagiert, geschieht dies also nach der Gleichung:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 4\,SCN = Zn(SCN)_2 + 2\,C_2H_5SCN.$$

Als Ergebnis der beiden oben geschilderten Versuche über das Verhalten des Rhodans gegenüber metallorganischen Verbindungen stellt sich also heraus, dass, wenn Rhodan mit einem Kohlenwasserstoffreste in Verbindung tritt, wahre Thiocyanverbindungen entstehen, dass also das Schwefelatom sich mit Kohlenstoff direkt verbindet.

Dieses Schwefelatom ist somit unter den drei Atomen der Rhodangruppe der eingentliche Träger der ausgeprägten elektronegativen Affinität derselben, und das freie Rhodan stellt sich somit als eine echte Thiocyanverbindung dar.

Da das freie Rhodan aus Metallrhodaniden durch einfaches Vertreiben mittels Halogenen entsteht und diese Rhodanide umgekehrt aus freiem Rhodan und Metall sich bilden, sind also die Metallrhodanide als wahre Thiocyanverbindungen, die den Schwefel an das Metall gebunden halten, aufzufassen.

Kap. III. Rhodan und aromatische Amine.

In der Hoffnung, zu einem dem Jodstickstoff analogen *Rhodanstickstoff* zu gelangen untersuchte ich das Verhalten des Rhodans gegenüber *Ammoniak*.

Der Versuch wurde derart ausgeführt, dass das trockene Gas durch eine ätherische Rhodanlösung geleitet wurde.

Schon die ersten Gasblasen erzeugten in der Rhodanlösung eine intensive rotbraune Färbung. Bald fing aber eine dick-

flüssige, rotbraune Substanz an sich aus der Lösung abzuscheiden, sie verwandelte sich jedoch rasch in einen orangefarbigen amorphen festen Körper.

Aus diesem eine wohlcharakterisierte Verbindung zu gewinnen, erschien mir gänzlich aussichtslos, weshalb auf eine weitere Verfolgung des Versuches verzichtet wurde.

Etwa wie zu Ammoniak verhält sich das freie Rhodan zu aliphatischen Aminen, z. B. Äthylamin.

Ein ganz anderes Ergebnis lieferten indessen die Versuche, die mit *aromatischen* Aminen angestellt wurden.

Die Anregung zu diesen verdanke ich Herrn Prof. O. Widman, auf dessen Anraten ich die Einwirkung des Rhodans auf *Anilin* studierte.

Der Befund bei diesem Versuche bewog mich, die Untersuchung auch auf biaromatische und triaromatische Amine auszudehnen, weshalb auch *Diphenylamin* und *Triphenylamin* auf ihr Verhalten gegenüber freiem Rhodan untersucht wurden.

I. Anilin.

Der Zweck meiner Untersuchung über das Verhalten des Rhodans gegen Anilin war zu ermitteln, ob Rhodan wie Jod ein Wasserstoffatom des Benzolkerns zu substituieren vermöchte.

Sie wurde wie folgt durchgeführt.

15 g reines Anilin wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise unter stetigem Umschütteln und Kühlen mit kaltem Wasser eine Lösung von Rhodan in absolutem Äther, aus 16 g Brom in 200 ccm Äther bereitet, zugesetzt.

Die Anilinmenge war etwas geringer als die nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5NH_2 + 2\ SCN = SCN\,.\,C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_3SCN$$

berechnete. Jeder Tropfen der Rhodanlösung erzeugte anfänglich in der Anilinlösung eine weisse Trübung, die aber bei Umschütteln verschwand. Nach und nach blieb jedoch die Trübung bestehen, und bei weiterem Zusetzen der Rhodanlösung und jeweiligem Schütteln der Mischung trat Ausfall eines schweren, rötlich gefärbten Öls ein.

Als das Mischen der Lösungen beendet war, hatten mehrere ccm des Öls sich am Boden des Gefässes angesammelt.

Die Reaktion verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Das ölige Produkt wurde in Scheidetrichter von seiner Mutterlauge getrennt und alsdann zwecks Beseitigung aufgelösten Äthers einige Zeit in Vakuumexsiccator aufbewahrt.

Nach etwa einer Stunde war das Öl in eine schwach rötliche Kristallmasse umgewandelt, deren Gewicht, als der Äther gänzlich entfernt war, etwa 7 g betrug.

Diese Substanz erwies sich in Wasser als zum Teil, in Alkohol als vollständig löslich; die wässerige sowie die alkoholische Lösung zeigten die Reaktionen des Rhodanions.

Aus der wässerigen Lösung schied sich bei Versetzen mit NaOH A n i l i n als gelbe Öltröpfchen ab. Aus diesem Verhalten der Substanz konnte gefolgert werden, dass sie aus *Anilinrhodanid* bestand.

Die schwach gelbe, ätherische Lösung, in welcher freies Rhodan nicht aufzufinden war, wurde mit Wasser mehrmals gewaschen, oder bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidreaktion, wobei erhebliche Mengen von Rhodanid ins Wasser übergingen. Dann wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und der Äther vom Wasserbade abdestilliert.

Der flüssige Rückstand erstarrte bei Stehen in Vakuum binnen einigen Stunden zu nadelförmigen, schwach gelben Kristallen von widerlichem Geruch.

Ausbeute 7 g.

Der Körper war in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser dagegen schwer löslich, weshalb er aus letzterem Solvens umkristallisiert wurde.

Aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung schossen bei

Erkalten kleine, rein weisse, völlig geruchlose Nadeln an, die, an der Luft getrocknet, bei 57°—57°,5 schmolzen.

Analyse:

S wurde nach Carius, *N* nach Dumas, *C* und *H* nach Liebig bestimmt.

0,1987 g gab 0,3034 g $BaSO_4$
0,1686 „ „ 27,3 ccm N von 17° u. 734 mm
0,2199 „ „ 0,4495 g CO_2 und 0,0783 g H_2O

Ber. f. $SCN.C_6H_4NH_2$	Gef.
S = 21,34 %	= 20,97 %
N = 18,66 „	= 18,41 „
C = 55,93 „	= 55,75 „
H = 4,02 „	= 3,98 „

Den Analysen nach bestände also der Körper vom F. P. 57°—57°,5 aus Rhodananilin, das sich somit nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,SCN = SCN.C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_3SCN$$

gebildet hätte.

Werden bei der Herstellung des Rhodananilins auf 1 Mol. Anilin 2 statt 1 Mol. SCN verwendet, gestaltet sich der Verlauf der Reaktion etwas andersartig.

Ausfällung von öliger Substanz findet diesfalls zwar auch anfänglich statt, allein das Öl verwandelt sich bald in einen rötlichweissen, kristallinischen Körper, der bei weiterem Zusatz der Anilinlösung ausschliesslich abgeschieden wird.

Wenn dieses feste Produkt mit Na_2CO_3 behandelt wird, entsteht nicht *Anilin*, sondern *Rhodananilin*, woneben in der wässerigen Lösung NaSCN auftritt.

Die Substanz besteht somit aus dem *Hydrorhodanid* des Rhodananilins, weshalb die Einwirkung von 2 Mol. SCN auf 1 Mol. Anilin offenbar nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + 2\,SCN = SCN.C_6H_4NH_3SCN$$

verläuft. Der bei der Substitution eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns mittels Rhodan gebildete Rhodanwasserstoff lagert sich also diesfalls dem Rhodananilin statt dem Anilin an.

Bestimmung der Struktur des Rhodananilins.

Um neue Belege für die Auffassung des freien Rhodans als einer echten Thiocyanverbindung, die auf sein Verhalten gegen metallorganische Verbindungen begründet wurde, zu erhalten, machte ich einen Versuch, die Struktur des Rhodananilins klarzustellen.

Es boten sich dazu verschiedene Wege.

Da es vor allem zu entscheiden galt, inwiefern die Rhodangruppe des Rhodananilins normale oder Isostruktur besass, lag es am nächsten, die Substanz der Oxydation oder der Reduktion zu unterwerfen.

Seit den Untersuchungen A. W. Hofmanns über organische Rhodanverbindungen ist es bekannt, dass die normalen Rhodanide, d. h. die *Thiocyanide* bei der Einwirkung reduzierender Agenzien in die entsprechenden *Mercaptane* übergehen, bei der Oxydation hingegen in *Sulfonsäuren.* Die *Isorhodanide,* d. h. die Senföle, dagegen liefern, in der gleichen Weise behandelt, *Amine.*

Wenn nun im Rhodananilin, wie zu erwarten, ein echtes *Thiocyanid* vorlag, musste dieses, der Reduktion unterworfen, ein *Mercaptoanilin* $NH_2C_6H_4SH$ liefern, anderenfalls ein *Phenylendiamin* $NH_2C_6H_4NH_2$.

Es wurde das Verfahren der Reduktion gewählt, das mit Zinkstaub und verdünntem HCl durchgeführt wurde.

---

8 g aus Wasser kristallisiertes Rhodananilin wurden in einem ziemlich grossen Überschusse von verdünntem HCl suspendiert, wobei völlige Auflösung nicht stattfand.

Der Zinkstaub wurde dann allmählich unter regem Umschütteln in die Flüssigkeit eingetragen, das Rhodananilin löste sich darunter allmählich auf, und es machte sich ein intensiver Geruch nach *Cyanwasserstoff* bemerkbar.

Zuletzt wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, worauf die Lösung, die einen sehr unangenehmen thiophenolartigen Geruch besass, der Kristallisation überlassen wurde.

Beim Abkühlen der Lösung schossen in reichlicher Menge farblose Kristallnadeln an, und aus der Mutterlauge wurden bei deren Einengen weitere Mengen desselben Körpers erhalten.

Die gesamte Ausbeute betrug etwa 9 g.

Die so gewonnene Substanz erwies sich als in Wasser ziemlich schwer löslich, wurde aber das Wasser mit ein wenig HCl angesäuert, so trat Auflösung leicht ein.

Die wässerige Lösung zeigte die Reaktionen des Zn und des HCl und lieferte überdies mit Bleiacetatlösung einen eigelben amorphen Niederschlag.

Nun geben die meisten aromatischen Mercaptane mit Bleisalzen gelbe Niederschläge, weshalb die Substanz sich wie ein $ZnCl_2$-Doppelsalz eines *Mercaptoanilinhydrochlorids* betätigte.

Von den drei isomeren Mercaptoanilinen oder Amidothiophenolen sind bisher die Orto- und Paraverbindungen dargestellt worden. Es sind dies kristallisierte Körper von recht niedrigem Schmelzpunkt, die deswegen bei der Reindarstellung destilliert werden müssen.

Die entsprechenden Disulfide hingegen, die aus ersteren durch Oxydation mit gelinde wirkenden Agenzien zu erhalten sind, schmelzen bei erheblich höherer Temperatur, die Paraverbindung nach Schmidt[1] bei 78°—79°, nach Hinsberg[2] bei 76°—77°, die Ortoverbindung hingegen bei 93°.

Es wurde daher auf die Isolierung des freien Mercaptans aus dem $ZnCl_2$-Doppelsalze verzichtet, und ich richtete statt

[1] B. **11**, 1168.
[2] B. **38**, 1133. **39**, 2429.

dessen meine Bestrebungen auf die Darstellung des entsprechenden Disulfides.

Nach Hinsberg (a. a. O.) ist das *Paraamidothiophenol* in alkalischer Lösung leicht in das entsprechende Disulfid überzuführen, wenn es während einiger Wochen der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt wird.

Diese Methode erschien mir als für meinen Zweck gut geeignet, und die gesamte Ausbeute an Chlorzinkdoppelsalz wurde demgemäss in ziemlich konzentrierter Natronlauge aufgelöst.

Die Auflösung geschah ohne Hinterlassung eines Rückstands, die Lösung trübte sich aber sofort nach der Herstellung und nach Verlauf einiger Stunden war die Oberfläche mit einer Kristallhaut bedeckt.

Unter häufigem Umrühren blieb nun die alkalische Lösung bei Zimmerwärme so lange stehen, bis Kristalle sich nicht weiter auf ihrer Oberfläche abschieden, was eine Zeit von etwa 5 Wochen in Anspruch nahm. Am Boden des Gefässes hatte sich dann eine beträchtliche Quantität einer gelblich weissen Kristallmasse angesammelt, die nun, nach Verdünnen der Lauge mit Wasser, abfiltriert und mit etwas Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 5,5 g.

Die Substanz wurde aus einer Mischung von Wasser und Alkohol kristallisiert, woraus sie als hellgelbe, übel riechende Nadeln erhalten wurde.

Durch Umlösen in Alkohol konnten indessen die übelriechenden Verunreinigungen beseitigt werden; das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser-Alkohol erhaltene Produkt schmolz unscharf bei 74°—76°; der Schmelzpunkt war nicht durch nochmaliges Kristallisieren zu verschärfern.

Analyse:

0,2141 g gab 0,4020 g $BaSO_4$ nach Carius
0,1484 „ „ 14,1 ccm N von 13° u. 762 mm
0,1125 „ „ 0,2391 g CO_2 und 0,0524 g H_2O

Ber. f. $[NH_2C_6H_4S]_2$	Gef.
S = 25,72 %	= 25,82 %
N = 11,29 „	= 11,37 „
C = 58,01 „	= 57,96 „
H = 4,87 „	= 5,21 „

Die Substanz wäre also nach den Analysen als ein *Amidophenyldisulfid:*

$NH_2C_6H_4.S.S.C_6H_4NH_2$ aufzufassen, das somit aus Rhodananilin nach folgenden Gleichungen hervorgegangen wäre.

$$NH_2C_6H_4S.CN + 2H = NH_2C_6H_4SH + HCN$$

$$2\,NH_2C_6H_4SH + O = NH_2C_6H_4.S.S.C_6H_6NH_2 + H_2O$$

Da der Schmelzpunkt 74°—76° demjenigen des Paraamidophenyldisulfids sehr nahe liegt, dagegen von demjenigen der Ortoverbindung um fast 20° abweicht, konnte auf die Identität meiner Verbindung mit *Paraamidophenyldisulfid*[1] geschlossen werden.

Das Rhodananilin geht also durch Reduktion und nachfolgende Oxydation in Paraamidophenyldisulfid über, weshalb es selbst mit Parathiocyananilin identisch sein muss.

Von Rhodananilin ausgehend muss es möglich sein, eine Fülle von Derivaten des *Rhodanbenzols* darzustellen.

So lässt sich z. B. vorhersehen, dass mit Zuhilfenahme der Diazoreaktion und derjenigen von Sandmeyer das noch unbekannte *Paradirhodanbenzol* hergestellt werden kann.

Wie später darzulegen, ist das Rhodananilin über der Diazoniumverbindung in das entsprechende Phenol *Pararhodanphenol* überzuführen.

II. Dimethylanilin.

Aus obigem Versuche über das Verhalten des Rhodans gegen Anilin stellte sich heraus, dass Rhodan auf Anilin substituierend wirkt in der Weise, dass SCN ein Wasserstoffatom des Benzolkerns ersetzt.

---

[1] Dass die Verbindung ein Metaderivat darstellen könnte, wird dadurch ausgeschlossen, dass solche niemals bei der Einführung von negativen Substituenten in Anilin gebildet werden.

Allein es wurde vorher erwähnt, dass mit aliphatischen Aminen Rhodan keine wohlcharakterisierten Verbindungen liefert, sondern nur gelbe, amorphe Produkte.

Es erschien mir deshalb von recht grossem Interesse, das Verhalten des Rhodans gegenüber gemischten, fett-aromatischen Aminen zu ermitteln, und als Versuchsobjekt dafür wählte ich ein tertiäres Amin, das *Dimethylanilin.*

Der Versuch wurde der Hauptsache nach in derselben Weise wie derjenige mit Anilin angestellt.

Die absolut ätherische Anilinlösung wurde tropfenweise in die ätherische Rhodanlösung eingetragen, es wurden dabei gleich viele Moleküle des Rhodans und des Anilins in Reaktion gebracht.

Anfänglich entstand kein Niederschlag in der Rhodanlösung, als aber etwa die Hälfte der Anilinlösung eingeführt war, trat Ausfällung einer gelbweissen Substanz ein.

Nach beendeter Reaktion und kurzem Stehenlassen der Mischung wurde die schwach gelbe Lösung abfiltriert, der abgeschiedene Körper mit Äther gewaschen und getrocknet.

Eine qualitative Untersuchung ergab, dass er seiner Hauptmenge nach aus *Dimethylanilinrhodanid* bestand aber überdies einen gelben amorphen Körper enthielt.

Die Ätherlösung lieferte beim Einengen in Vakuum als Rückstand einen fast farblosen, kristallisierten Körper, der nach Dimethylanilin roch. Dieser erwies sich als verhältnismässig schwer löslich in Alkohol, weshalb er daraus umkristallisiert wurde. Nach zweimaliger Kristallisation wurde die Substanz ganz farb- und geruchlos und schmolz dann bei 73°—74°.

0,5319 g gab 0,6858 g $BaSO_4$
0,1238 „ „ 16,9 ccm N von 17° u. 760 mm
0,1534 „ „ 0,3409 g CO_2 u. 0,0829 g H_2O

Berech. f. $(CH_3)_2NC_6H_4SCN$	Gef.
S = 17,98 %	= 17,70 %
N = 15,71 „	= 16,09 „
C = 60,61 „	= 60,61 „
H = 5,65 „	= 6,04 „

Die Substanz erwies sich somit als Rhodandimethylanilin.

Bestimmung der Struktur des Rhodanimethylanilins.

Für die Ermittlung der Konstitution des Rhodandimethylanilins wurde wie folgt verfahren.

Die Substanz wurde in der Wärme mit Zn und HCl reduziert, das entstandene Chlorzinkdoppelsalz in mit HNO_3 angesäuertem Wasser gelöst und mit Pb-Acetat gefällt.

Der dabei erzeugte braune, amorphe Niederschlag verwandelte sich beim Erwärmen mit der Mutterlauge in einen mennigroten kristallinischen.

Denselben Farbenumschlag erleidet das Bleisalz des *Paramercaptodimethylanilins.*[1]

Das Pb-Salz wurde in Alkohol suspendiert, mit H_2S zersetzt und die von PbS abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Als die stark konzentrierte alkoholische Lösung alsdann mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein gelbes, widerlich riechendes Öl ab, das bei energischem Umrühren allmählich in eine gelbe schmierige Masse überging.

Diese wurde in heissem Alkohol gelöst und durch die Lösung ein lebhafter Luftstrom gesogen, bis das Ausfallen von gelben Kristallnadeln bemerkbar wurde. Die Lösung wurde nun der Kristallisation überlassen.

Nach Verlauf einiger Stunden war eine kleine Menge einer in stark glänzenden gelben Nadeln anschiessenden Substanz abgeschieden, die aber denselben unangenehmen Geruch wie das zuerst erhaltene Öl besass. Nach zweimaliger Kristallisation aus Alkohol wurde jedoch der Körper geruchlos und schmolz dann bei 117°—118°.

[1] Merz u. Weith, B. **19**, 1575.

Da die Ausbeute nur wenige Decigramm betrug, wurden nur S- und N-Bestimmungen ausgeführt.

0,2305 g gab 0,3462 g $BaSO_4$
0,1244 „ „ 9,9 ccm N von 18° u. 767 mm

Ber. f. $(CH_3)_2NC_6H_4S$	Gef.
S = 21,09 %	= 20,67 %
N = 9,21 „	= 9,42 „

Die ermittelten Prozentzahlen schliessen sich den für *Dithiodimethylanilin* $[(CH_3)_2NC_6H_4S]_2$ berechneten ziemlich nahe an und da die Paraverbindung[1] aus Alkohol in stark glänzenden, gelben Nadeln vom F. P. 118° kristallisiert, *konnte auf die Identität meiner Verbindung mit dieser geschlossen werden.*

Das Rhodandimethylanilin liefert also bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation vermittelst des Luftsauerstoffs *p-Dithiodimethylanilin,* woraus auf die Identität des *Rhodandimethylanilins* mit *p-Thiocyandimethylanilin* zurückgeschlossen werden kann.

Das Rhodan reagiert also analog mit Anilin und dessen Dimethylderivat, doch wird in letzterem Falle neben dem Rhodanderivate *ein amorpher gelber Körper gebildet.*

III. Diphenylamin.

Eine aus 16 g Br in 200 ccm absolutem Äther bereitete Rhodanlösung wurde allmählich mit 8,5 g kristallisiertem *Diphenylamin* versetzt.

Das Mengenverhältnis Amin zu Rhodan entsprach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2NH + 4\,SCN = (SCNC_6H_4)_2NH + 2\,HSCN.$$

Das Amin löste sich glatt in der Rhodanlösung, die fast augenblicklich eine schwach gelbgrüne Farbe erhielt.

[1] Merz u. Weith a. a. O.

Als das Mischen des Amins mit der Rhodanlösung fast vollendet war, trat plötzliche Kristallisation einer hellgelben Substanz ein.

Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch kurze Zeit sich selbst überlassen, wonach die Ätherlösung abfiltriert und die Kristallmasse mit Äther gewaschen und getrocknet wurde.

Die Ausbeute betrug etwa 13 g, während die nach obiger Gleichung berechnete theoretische Ausbeute etwa 14 g beträgt.

Der Körper erwies sich in Alkohol als ohne Rückstand löslich, durch einmalige Kristallisation daraus wurde er als lichtgelbe Nadeln mit einem Stich ins Grünliche erhalten, die scharf bei 120° schmolzen.

0,4518 g gab 0,7394 g $BaSO_4$
0,1571 „ „ 19,7 ccm N von 17° u. 767 mm
0,1956 „ „ 0,4271 g CO_2 u. 0,0618 g H_2O.

Berech. f. $(SCNC_6H_4)_2NH$	Gef.
S = 22,61 %	= 22,47 %
N = 14,83 „	= 14,90 „
C = 59,28 „	= 59,55 „
H = 3,20 „	= 3,53 „

Die analytischen Data charakterisieren also die Substanz als ein *Dirhodandiphenylamin.*

Die hellgelbe, ätherische Mutterlauge, in der freies Rhodan nicht nachzuweisen war, roch stark nach *Rhodanwasserstoff,* und tatsächlich gingen beim Ausschütteln der Ätherlösung mit Wasser erhebliche Mengen dieser Säure in die wässerige Lösung über. Es bildet sich also bei der Einwirkung des freien Rhodans auf Diphenylamin Rhodanwasserstoff, weshalb der Verlauf dieser Reaktion durch obige Gleichung wiederzugeben ist.

Auf die Bestimmung der Konstitution des Dirhodandiphenylamins habe ich vorläufig verzichtet, da das Amin durch HCl und Zn nicht leicht reduzierbar ist und die

Schwefelverbindungen des Diphenylamins noch ungenügend untersucht sind.

Es ist jedoch wohl möglich, dass die Struktur der Verbindung sich durch Synthese ermitteln lässt und zwar nach der für die Darstellung biaromatischer Amine üblichen Methode: Erhitzen des primären Amins mit seinem Hydrochlorid.

Wird dieses Verfahren auf Pararhodananilin angewandt, so sollte nach der Gleichung:

$$SCN.C_6H_4.NH_2 + SCN.C_6H_4NH_3Cl = \\ = (SCN\,C_6H_4)NH + NH_4Cl$$

Paradirhodandiphenylamin entstehen. Es ist aber zu befürchten, dass bei der hohen Temperatur, die für den glatten Verlauf der Reaktion erforderlich ist, Zersetzung des Rhodananilins oder des Reaktionsproduktes eintritt.

IV. Triphenylamin.

8 g *Triphenylamin*, nach einem von Goldberg und Nimeravsky[1] angegebenen Verfahren dargestellt, wurde mit einer absolut ätherischen Rhodanlösung behandelt.

Die Rhodanmenge wurde nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3N + 6\,SCN = (SCN.C_6H_4)_3N + 3\,HSCN$$

berechnet. Beim Versetzen der Rhodanlösung mit Triphenylamin färbte sich erstere sofort schwach gelbgrün, weitere Anzeichen einer eintretenden Reaktion waren nicht zu bemerken.

Nach etwa 12-stündigem Stehen hatte sich indessen aus der anfänglich völlig klaren Lösung eine geringe Menge eines gelben, amorphen Körpers abgeschieden.

Dieser wurde durch Filtrieren beseitigt, aber bei weiterem Stehen der Lösung während 24 Stunden setzte diese eine neue Menge derartiger Substanz ab.

Die noch rhodanhaltige Lösung wurde nun zwecks Entfernung des freien Rhodans und etwaigen Rhodanwasser-

[1] B. **40**, 2448.

stoffs mit Sodalösung wiederholt gewaschen, alsdann mit Wasser gewaschen und endlich mit ein wenig P_2O_5 getrocknet.

Der Äther wurde nun auf dem Wasserbade enthoben; das zurückbleibende hellgelbe Öl erstarrte beim Abkühlen zu einem gelblich weissen Kristallkuchen.

Die Substanz erwies sich als ziemlich löslich in Alkohol, beim Kristallisieren daraus wurden undeutliche, fast farblose Kristalle erhalten, die zwischen 112° und 115° schmolzen. Die getrübte Schmelze klärte sich bei etwa 117° auf.

Wiederholtes Umkristallisieren der Substanz veränderte in keiner Weise deren Schmelzverhältnisse.

Es wurde nun ein Versuch mit Methylalkohol als Kristallisationsflüssigkeit angestellt.

In der Tat konnte die Substanz aus diesem Solvens als hellgelbe, stark glänzende und lichtbrechende Nadeln erhalten werden, die nach einmaligem Umkristallisieren bei 115°—116° schmolzen.

0,2178 g gab 0,2844 g $BaSO_4$
0,2825 „ „ 28,5 ccm N von 19° u. 766 mm
0,1306 „ „ 0,3186 g CO_2 u. 0,0443 g H_2O

Berech. f. $(SCNC_6H_4)_2N \cdot C_6H_5$	Gef.
S = 17,83 %	= 17,93 %
N = 11,69 „	= 12,01 „
C = 66,78 „	= 66,53 „
H = 3,64 „	= 3,79 „

Den Analysen nach war also die Substanz als *Dirhodantriphenylamin* aufzufassen, weshalb die Einwirkung des Rhodans auf Triphenylamin nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3N + 4\,SCN = (SCN\,C_6H_4)_2N \cdot C_6H_5 + 2\,HSCN$$

sich vollzieht.

Ich habe bisher keinen Versuch gemacht, die Struktur des Dirhodantriphenylamins aufzuklären.

Die Konstitutionsbestimmung dürfte jedoch, vorausgesetzt, dass die Rhodangruppen der Verbindung in derselben Weise wie beim *Dirhodandiphenylamin* in den Benzolkernen

orientiert sind, nach der oben zitierten Methode von Goldberg durchzuführen sein.

Nach dieser ist der Iminwasserstoff der sekundären biaromatischen Amine leicht durch Phenyl zu ersetzen, wenn das sekundäre Amin, in Nitrobenzol gelöst, mit Jodbenzol und K_2CO_3 bei Gegenwart von metallischem Kupfer als Kontaktsubstanz erhitzt wird.

Diese Reaktion, auf *Dirhodandiphenylamin* angewandt, muss also zu einem *Dirhodantriphenylamin* führen, dessen Identität mit dem aus *Rhodan* und *Triphenylamin* hergestellten dann nachzuweisen ist. Falls dies gelingt, ergibt sich ohne weiteres aus der Struktur des *Dirhodandiphenylamins* diejenige des *Dirhodantriphenylamins.*

Kap. IV. Rhodan und Phenol.

Die Ergebnisse der soeben dargestellten Versuche über das Verhalten des Rhodans gegen aromatische Amine veranlassten mich, auch die Einwirkung auf *Phenol* zu untersuchen.

Die Hydroxylgruppe bewirkt ja eben wie die Amidogruppe eine erhöhte Beweglichkeit der Wasserstoffatome des Benzolkerns, weshalb es sich vermuten liess, dass auch in Phenol die Substituierung eines Wasserstoffatoms durch Rhodan stattfinden könne.

Als Lösungsmittel für das Rhodan wurde bei dem ersten Versuche Schwefelkohlenstoff verwendet.

In einer Rhodanlösung aus 32 g Br in 400 ccm CS_2 dargestellt, wurden 18 g Phenol aufgelöst.

Das Mengenverhältnis entsprach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + 2\,SCN = SCN \cdot C_6H_4OH + HSCN$$

Beim Auflösen des Phenols wurde kein besonderes Anzeichen einer einsetzenden Reaktion wahrgenommen, allein nach kurzer Zeit fing die Flüssigkeit an sich zu trüben, wo-

nach ein ziemlich schnelles Ausfallen eines gelben Körpers einsetzte.

Da die Lösung noch beträchtliche Mengen freien Rhodans enthielt, wurde das Reaktionsgefäss in Schnee gestellt, um dadurch die Zerstörung des freien Rhodans möglichst zu verzögern.

In diesem Kältebade blieb das Gemisch einige Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen.

Nach Verlauf dreier Tage war eine grosse Menge gelbbrauner Substanz ausgefallen; in der Lösung konnte jetzt freies Rhodan nicht nachgewiesen werden.

Eigentümlicherweise war die Lösung auch von Rhodanwaserstoff frei.

Das gelbbraune Produkt wurde von der Mutterlauge separiert; sein Gewicht betrug nach dem Trocknen 30 g.

Die CS_2-Lösung wurde durch Abdestillieren des Lösungsmittels auf 20 ccm konzentriert. Als dieser Rückstand in Schnee abgekühlt wurde, kristallisierte 1 g einer schwach nach Phenol riechenden Substanz in gelbgefärbten Nadeln aus.

Die 30 g gelbbrauner Substanz wurden nun mit CS_2 erschöpfend extrahiert, wodurch insgesamt 10 g kristallisierte Substanz gewonnen wurden.

In Alkohol, Benzol und anderen organischen Solvenzien erwies sich der neue Körper als sehr leichtlöslich, Versuche, ihn aus diesen rein zu gewinnen, lieferten eben wie die Umkristallisationsversuche in CS_2 ein Produkt, das kaum reiner als das anfängliche war.

Es wurde schliesslich zu Wasser als Lösungsmittel gegriffen, und dies erwies sich als eine sehr glückliche Wahl, indem der Körper sich daraus als wohl ausgebildete, völlig farb- und geruchlose rhombische Tafeln abschied, die bei 53°—54° schmolzen.

0,1795 g gab 0,2709 g $BaSO_4$
0,1921 „ „ 15,3 ccm N von 16° u. 761 mm
0,1865 „ „ 0,3748 g CO_2 u. 0,0623 g H_2O

Ber. f. $SCN.C_6H_4OH$	Gef.
S = 21,19 %	= 20,71 %
N = 9,26 „	= 9,42 „
C = 55,56 „	= 54,81 „
H = 3,33 „	= 3,73 „

Die ermittelten C- und S-Werte sind ein wenig zu niedrig, der H-Wert hingegen etwas zu hoch, was dafür spricht, dass die Substanz, trotz wochenlangem Aufbewahren in Vakuum über konz. H_2SO_4 nicht ganz wasserfrei war.

Wenn Rhodan auf Phenol einwirkt, wird also Rhodanphenol gebildet.

Gleichzeitig muss indessen *Rhodanwasserstoff* entstehen; da aber diese Säure in der Reaktionslösung nicht entdeckt werden konnte, musste sie in eine sekundäre Reaktion eingetreten sein, wobei sie vielleicht zur Bildung des unlöslichen gelbbraunen Körpers mitgewirkt hatte.

Bei einer zweiten Synthese des Rhodanphenols, wobei als Solvens Benzol benutzt wurde, konnten in der Tat, nach dem Verschwinden des freien Rhodans, kleine Mengen von Rhodanwasserstoff nachgewiesen werden.

Ermittlung der Struktur des Rhodanphenols.

Zwecks Bestimmung der Konstitution des Rhodanphenols wurde ein Verfahren benutzt, das von dem für Rhodananilin gebrauchten nicht wesentlich abweicht.

Das Rhodanphenol wurde in der Wärme mit Zn und HCl reduziert.

Aus der sich ergebenden, herbe riechenden Lösung wurde beim Abkühlen kein Zinkdoppelsalz abgeschieden, was ja auch nicht zu erwarten war.

Da das Rhodanphenol höchstwahrscheinlich die Paraverbindung darstellte, sollte die Lösung nach der Reduktion das *Paraoxythiophenol* $HS.C_6H_4OH$ enthalten. Es

ist dies eine schon bei 29°—30° schmelzende kristallisierte Verbindung,[1] die selbst von sehr gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, wie $FeCl_3$, in das entsprechende Disulfid übergeführt wird.

Da letzteres eine gut kristallisierende Substanz von relativ hohem Schmelzpunkt, 150°—151°, ist,[2] versuchte ich, das bei der Reduktion des Rhodanphenols mutmasslich entstandene Mercaptan in sein Disulfid umzuwandeln.

Die Lösung wurde deswegen mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, wobei ein dicker, schmutzig weisser Niederschlag sofort entstand, der bei Umrühren sich zu grossen Klumpen zusammenbackte.

Aus heissem Wasser wurde diese Substanz als kleine, weisse Nadeln erhalten, die zwischen 143° und 146° schmolzen.

Wiederholtes Kristallisieren aus Wasser veränderte nicht den Schmelzpunkt; durch Auflösen der Kristalle in NaOH und nachfolgendes Ausfällen mit CO_2 gelang es jedoch, denselben auf 146°—148° zu erhöhen.

0,1269 g gab 0,2358 g $BaSO_4$
0,2181 „ „ 0,4576 „ CO_2 u. 0,0851 g H_2O

Ber. f. $[HO.C_6H_4S]_2$	Gef.
S = 25,63 %	= 25,45 %
C = 57,53 „	= 57,22 „
H = 4,02 „	= 4,36 „

Die Analysen charakterisieren also die Substanz als ein *Oxyphenyldisulfid.*

Da ihr Schmelzpunkt um etwa 5° von demjenigen der Paraverbindung abweicht, war ja nicht sicher auf ihre Identität damit zu schliessen. Die Untersuchung lieferte jedoch das Resultat, dass Rhodanphenol als eine Thiocyanverbindung zu betrachten ist.

Es ist mir indessen gelungen, das *Pararhodananilin* in eine mit dem Rhodanphenol identische Verbindung überzu-

[1] Leuckart, J. pr. Ch. [2], **41**, 193.
[2] Leuckart, ebenda.

führen, wodurch die Identität des Phenols mit *Pararhodanphenol* endgültig festgestellt wird.

Darüber wird sogleich berichtet werden.

Überführung des Rhodananilins in Rhodanphenol.

7,5 g Rhodananilin wurden in einem Überschusse von ziemlich starker Schwefelsäure unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Beim Kaltwerden kristallisierte aus der Lösung das in Wasser schwerlösliche *Rhodananilinsulfat* in farblosen Kristallen aus.

Das Sulfat wurde mit der berechneten Menge $NaNO_2$ diazotiert, der Verlauf des Diazotierens erschien normal.

Die sich ergebende, gelb gefärbte Diazoniumlösung wurde etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, dabei wurde in dunkelbraunes Öl abgeschieden, das beim Abkühlen der Lösung nach beendeter Reaktion kristallinisch erstarrte. Zwecks Reinigung wurde das Rohprodukt aus heissem Wasser kristallisiert und dabei als farblose rhombische Tafeln vom F. P. 53°—54° erhalten.

Allein das früher beschriebene *Rhodanphenol* schmolz auch bei 53°—54°, und da eine Mischprobe beider Substanzen eben denselben Schmelzpunkt ergab, konnte also auf die Identität derselben zurückgeschlossen werden. Da nun das Rhodananilin als *Parathiocyananilin* erkannt wurde, muss also das Rhodanphenol, welches aus ersterem hervorgegangen ist, als *Parathiocyanphenol* charakterisiert werden.

Aus den Untersuchungen über das Verhalten des freien Rhodans gegen aromatische Amine und Phenol, über die oben berichtet worden ist, ergab sich als wesentliches Resultat, dass Rhodan unter gewissen Bedingungen ein Wasserstoffatom des Benzolkerns zu substituieren vermag.

In denjenigen Fällen, wo die Struktur der Substitutionsprodukte ermittelt wurde, konnte nachgewiesen werden, dass

wahre Thiocyanverbindungen entstanden waren, weshalb das freie Rhodan auch den genannten Verbindungen gegenüber sich als ein wahres Thiocyan darstellt.

Es lässt sich vorhersehen, dass auch gegen *Thiophenol* und *Selenophenol* sowie gegen *Phenyläther* und seine Analogonen *Phenylsulfid* und *Phenylselenid* das freie Rhodan ein ähnliches Verhalten wie gegen Amine und Phenol aufweisen wird.

Kap. V. Oxydationswirkungen des freien Rhodans.

Im vorstehenden sind mehrmals einige Reaktionen des freien Rhodans erörtert worden, bei denen dieses als ein Agens mit ausgeprägt oxydierenden Eigenschaften erscheint. Zu derartigen Vorgängen müsste streng genommen auch die Salzbildung mit Metallen gezählt werden, darüber wurde jedoch schon früher ausführlich berichtet. In diesem Abschnitte soll daher eine etwas ausführlichere Darlegung den drei übrigen der fundamentalen Reaktionen des freien Rhodans gewidmet werden.

Es waren dies die Reaktionen mit Jodiden mit Rhodanüren und mit Wasser.

I. Gleichgewichte zwischen Jod und Rhodan.

Wie schon früher S. 11 hervorgehoben wurde, wird beim Behandeln von Jodiden, in fester Form oder in Lösung, mit Rhodanlösungen aus ersteren Jod freigemacht.

Die erzeugte Jodmenge ist für einige Jodide, wie KJ, PbJ_2 und CdJ_2, höchst beträchtlich und scheint der Rhodanmenge etwa zu entsprechen; für zwei Jodide, und zwar für AgJ und HgJ_2, ist sie dagegen äusserst gering.

Da eben aus letzteren Jodiden das Rhodan mit Jod in Freiheit zu bringen ist, wobei jedoch, wie früher S. 9 u. 16 betont wurde, der Austausch niemals ein vollständiger ist, sprach dieser Umstand entschieden dafür, dass die Vorgänge:

(1) $$J + AgSCN \rightarrow AgJ + SCN$$

(2) $$2\,J + Hg(SCN)_2 \rightarrow HgJ_2 + 2\,SCN$$

umkehrbar sind. Derselbe Gleichgewichtszustand müsste dann erreicht werden können einerseits durch Behandeln einer Jodlösung mit AgSCN bezw. $Hg(SCN)_2$ und anderseits durch Einwirkenlassen einer mit der Jodlösung gleichnormalen Rhodanlösung auf AgJ bezw. HgJ_2.

Bei eintretendem Gleichgewicht müssen also beide Lösungen als völlig gleichgefärbt erscheinen.

Dass die Erfahrung dieser Folgerung nicht widerspricht, geht aus den folgenden kleinen Versuchen hervor.

Eine Lösung von 1 g Brom in 100 ccm Lösungsmittel wurde in zwei etwa gleich grosse Teile zerlegt.

Der eine wurde mit etwa 4 g trocknem PbJ_2 geschüttelt, der zweite mit der entsprechenden Menge von $Pb(SCN)_2$ entfärbt. Die sich ergebenden gleichnormalen Jod- und Rhodanlösungen wurden filtriert, und die Jodlösung nun ihrerseits in zwei etwa gleichgrosse Teile zerlegt.

Der eine wurde mit 1 bis 2 g AgSCN, der zweite mit ebenso viel $Hg(SCN)_2$ geschüttelt, bis die Intensität der Farben konstant wurde. Das Gleichgewicht trat in allen Solvenzien erheblich rascher mit $Hg(SCN)_2$ als mit AgSCN ein.

Die Lösungen wurden in gleichgrosse, etwa 50 ccm fassende Kolben einfiltriert, die verschlossen wurden.

Die Bodenkörper, die aus Gemengen von Rhodanid und Jodid bestanden, wurden nun mit je einer Hälfte der Rhodanlösung digeriert, bis eine Veränderung der Farbe nicht weiter zu bemerken war.

Dabei konnte wieder die Beobachtung gemacht werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei weitem grösser mit dem Hg-Salz als mit dem Ag-Salz war. Nach Filtrieren wurden die Lösungen auf Kolben von dergleichen Grösse wie die vorigen gefüllt.

Bei Vergleichen der vier derart hergestellten Lösungen ergab sich:

1:o dass die nach den Gleichungen (1) und (2) bereiteten Lösungen dieselbe Farbenstärke wie die nach den umgekehrten Vorgängen erhaltenen aufwiesen;

2:o dass die *"Quecksilberlösungen"* durchgängig etwas schwächer gefärbt als die entsprechenden *"Silberlösungen"* waren. Der Unterschied war jedoch in sämtlichen Solvenzien ein sehr geringfügiger.

Die Gleichgewichtsfärbungen der verschiedenen Solvenzien hingegen boten erhebliche Unterschiede dar.

So war die Lösung in $CHCl_3$ nur schwach rosafarbig und konnte als praktisch jodfrei angesehen werden, während die Lösung in CCl_4 einen hell violettroten Farbenton darbot.

Die Ätherlösung war hell gelbbraun.

In Schwefelkohlenstoff konnten Versuche mit obiger Brom-Konzentration nicht angestellt werden, weil in diesem Solvens das Gleichgewicht zwischen Jod und Rhodan bei weitem nicht so entschieden nach der "Rhodanseite" hin verschoben ist wie in den übrigen, und die Lösungen demzufolge bei Gleichgewicht bis zur Undurchsichtigkeit von Jod gefärbt sind.

Es ist somit die Einwirkung des Jods auf Silber- und Quecksilberrhodanid als reversibler Vorgang aufzufassen, und die Gleichungen (1) und (2) also folgendermassen zu schreiben:

(1) $$J + AgSCN \rightleftarrows AgJ + SCN$$

(2) $$2\,J + Hg(SCN)_2 \rightleftarrows HgJ_2 + 2\,SCN.$$

II. Rhodan und Kadmiumjodid.

Wie schon S. 11 erwähnt, werden von Rhodan aus alkoholischen Jodkadmiumlösungen erhebliche Mengen Jod freigemacht.

Um zu ermitteln, ob dabei eine der theoretischen Rhodanmenge entsprechende Rhodanquantität ausgetrieben wird, in welchem Falle eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Rhodans gefunden wäre, unterzog ich die Reaktion einer quantitativen Prüfung.

Die Gründe, aus denen eben dieses Jodid gewählt wurde, waren der Mangel des Jodids an hygroskopischen Eigenschaften sowie seine grosse Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Wird seine alkoholische Lösung mit organischen Solvenzien, wie CS_2, und CCl_4 verdünnt, so tritt weder Ausscheiden von Jodid ein, noch wird die Flüssigkeit in zwei Schichten zerlegt.

Die Versuche wurden folgendermassen durchgeführt.

Von einer etwa $^1/_{10}$-normalen Lösung von Brom in dem fraglichen Solvens wurden 2 etwa gleichgrosse Volumina genau abgemessen.

Eines wurde mit einer wässerigen Jodkaliumlösung behandelt und das erzeugte Jod mit Thiosulfat titriert, das andere wurde mit $Pb(SCN)_2$ entfärbt. Die erhaltene Rhodanlösung wurde nach dem Absetzen des Niederschlags abgegossen, und der Bodenkörper durch Dekantieren mit dem Lösungsmittel erschöpfend ausgewaschen, wonach die vereinigten Flüssigkeiten mit einer konzentrierten Lösung von CdJ_2 in absolutem Alkohol versetzt wurden. Das Mischen der Lösungen geschah ohne Trübung oder Ausscheidung von fester Substanz, die Mischungsflüssigkeit wurde von Jod sofort braunrot gefärbt. Das freigemachte Jod wurde alsdann mit derselben Thiosulfatlösung wie das mittels Brom aus KJ deplacierte Jod titriert.

Die nachstehende Tabelle gibt das Verhältnis der von Rhodan und von Brom deplacierten Jodquantitäten in Prozenten für gleiche Volumina an.

Als Lösungsmittel wurden *Schwefelkohlenstoff*, *Tetrachlorkohlenstoff* und *Äthylenbromid* verwendet.

CS_2	CCl_4	$C_2H_4Br_2$
99,80 %	98,71 %	99,79 %
99,39 »	99,60 »	99,28 »
99,41 »	99,92 »	99,05 »
98,84 »	98,74 »	
98,51 »	98,26 »	
99,54 »		
90,05 »		

Aus der Tabelle geht hervor, dass die mittels *Rhodan* hervorgebrachte Jodmenge immer geringer als die von *Brom* direkt deplacierte war. Der Unterschied beträgt in keinem Falle 2 %, ist jedoch genügend gross, um die Brauchbarkeit des Verfahrens für quantitative Rhodanbestimmung in Frage zu stellen.

Bezüglich der Ursachen der Abweichungen ist es mir zur Zeit nicht möglich eine bestimmte Ansicht auszusprechen. Eine experimentelle Entscheidung der Frage dürfte wohl möglich sein.

III. Rhodan und Rhodanüre.

A. Quecksilberrhodanür.

Eine Lösung von Rhodan in Schwefelkohlenstoff, aus 6 g Br in 150 ccm CS_2 dargestellt, wurde mit 9 g $Hg_2(SCN)_2$ geschüttelt.

Die Rhodanmenge betrug etwa die doppelte der nach der Gleichung:

$$Hg_2(SCN)_2 + 2\,SCN = 2\,Hg(SCN)_2$$

berechneten.

Die gelblich weisse Farbe des Rhodanürs blieb während des Umschüttelns unverändert; das einzige Anzeichen einer

Einwirkung des Rhodans war eine Vergrösserung des Volumens des festen Körpers.

Nach etwa 7 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen, die Lösung vom Bodenkörper abgegossen, und letzterer zunächst durch Dekantieren, dann auf dem Saugfiltrum mit CS_2 gewaschen.

Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen etwa 10 g.

Da das zu erwartende Reaktionsprodukt *Quecksilberrhodanid* $Hg(SCN)_2$ sein sollte, versuchte ich, die Substanz aus heissem Wasser zu kristallisieren.

In der Tat war bei Auskochen mit Wasser bis auf 0,5 g alles in Lösung zu bringen; beim Abkühlen der wässerigen Lösung schied sich in kleinen glänzenden Schuppen ein rein weisser Körper aus. Die Substanz wurde nach Absaugen der Mutterlauge zunächst an der Luft, dann in Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

Eine qualitative Untersuchung des Körpers charakterisierte ihn als eine *Mercurirhodanverbindung*.

Das *Hg* wurde durch Ausfällen mit H_2S aus der salzsauren Lösung der Substanz bestimmt, der Schwefel mit Br und konz. HNO_3 oxydiert.

0,5612 g gab 0,4126 g HgS
0,4298 „ „ 0,6259 „ $BaSO_4$

Ber. f. $Hg(SCN)_2$	Gef.
Hg = 63,21 %	= 63,41 %
S = 20,25 „	= 19,99 „

Die aus Wasser kristallisiert erhaltene Substanz erwies sich also als *Quecksilberrhodanid* $Hg(SCN)_2$, das somit durch Oxydation des Rhodanürs $Hg_2(SCN)_2$ mit dem freien Rhodan entstanden war.

Ein Versuch, die Oxydation in Tetrachlorkohlenstoff zu bewirken, lieferte völlig dasselbe Resultat.

B. Zinnrhodanür.

1. *Darstellung von $Sn(SCN)_2$.*

Eine Verbindung $Sn(SCN)_2$ ist von Clasen[1] beschrieben worden, der dieselbe durch Eindampfen einer Lösung von $Sn(OH)_2$ in wässerigem HSCN als zitronengelbe Kristalle gewann.

Während des Einengens wurde aus der Lösung SnO abgeschieden, was auf Zersetzung des Rhodanürs durch Hydrolyse hindeutete.

Die Kristallisation musste demzufolge aus stark rhodanwasserstoffsaurer Lösung stattgefunden haben, und da nach den Angaben Clasens diese Lösung völlig farblos war, erschien es mir als wahrscheinlich, dass die gelbe Farbe der Kristalle auf Beimischungen zurückging.

In der Hoffnung, zu ganz farblosem $Sn(SCN)_2$ zu gelangen, machte ich einen Versuch, das Rhodanid bei Abwesenheit von Rhodanwasserstoff herzustellen.

Es wurde dazu ein Verfahren benutzt, das sich als brauchbar bewährt hat, wenn es gilt, Rhodanide von Metallen mit wasserlöslichen Sulfaten zu bereiten.

Die wässerige Lösung des Sulfats wird unter gelindem Erhitzen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge $Pb(SCN)_2$ geschüttelt, wobei eine glatte Umsetzung im Sinne:

$$Pb(SCN)_2 + Me_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2\,MeSCN$$

sich vollzieht. Die Reaktion hat einen derart vollständigen Verlauf, dass nur äusserst kleine Mengen Sulfationen nach eingetretenem Gleichgewicht in der Lösung aufzufinden sind.

Da $Pb(SCN)_2$ in Wasser verhältnismässig schwerlöslich ist, und eine erhebliche Depression der Löslichkeit überdies durch die Rhodanionen hervorgebracht wird, ist *Bleisalz* in der Lösung kaum nachzuweisen. Zwecks Isolierung des gebildeten Rhodanids hat man nur die Lösung bis zur Kristallisation einzudampfen.

---

[1] Journ. f. pr. Ch., **96**, 349 (1865).

Der nach dieser Methode vorgenommene Versuch, $Sn(SCN)_2$ zu bereiten, wurde also einfach derart ausgeführt, dass eine gewogene Quantität von *Stannosulfat*, $SnSO_4$ mit $Pb(SCN)_2$ in geringem Überschusse gemischt und dann unter kräftigem Umschütteln mit Wasser erhitzt wurde.

Aus der heiss filtrierten Lösung schied sich bei Abkühlen in reichlicher Menge ein weisses Salz ab.

Die Kristalle wurden von der Mutterlauge abfiltriert, zwischen Fliesspapier gepresst und dann an der Luft getrocknet.

Bei der Analyse wurde das *Zinn* einfach durch Glühen im Porzellantiegel bestimmt. Es entwichen dabei zunächst gasförmige Produkte, und der Körper verwandelte sich in schwarzes SnS.

Bei stärkerem Glühen wurde aber dies in SnO_2 übergeführt, das gewogen wurde.

Die Ermittlung des *Schwefelgehaltes* geschah, wie S. 55 angegeben wurde.

0,2321 g gab 0,1485 g SnO_2
0,4811 „ „ 0,9705 „ $BaSO_4$

Ber. f. $Sn(SCN)_2$	Gef.
Sn = 50,66 %	= 50,42 %
S = 27,30 „	= 27,69 „

Das Stannorhodanid ist somit ein farbloser kristallisierter Körper.

Aus seiner Darstellung geht hervor, dass es in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich ist. Ausser in Alkohol ist es in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

Die Kristalle des $Sn(SCN)_2$ erweisen sich als an der Luft ganz beständig.

2. *Rhodan und Zinnrhodanür.*

25 g fein pulverisiertes, völlig trocknes $Sn(SCN)_2$, nach obigem Verfahren hergestellt, wurde mit einer Rhodanlösung

in Schwefelkohlenstoff, die aus 16 g Br in 200 ccm CS_2 bereitet und mit 40 ccm absolutem Äther versetzt worden war, behandelt.

Das Mengenverhältnis Rhodanür zu Rhodan entsprach der Gleichung:

$$Sn(SCN)_2 + 2\,SCN = Sn(SCN)_4.$$

Nach etwa 12 Stunden wurde die Lösung auf freies Rhodan untersucht, allein mit negativem Resultat.

Die Hauptmenge des Zinnrhodanürs war jetzt in Lösung gegangen, der Rückstand etwas gelblich gefärbt.

Die Lösung wurde filtriert; es liess sich in derselben eine Stannirhodanverbindung unschwer nachweisen.

Beim Einengen der Flüssigkeit in einer Vakuumflasche trat nach kurzer Zeit Kristallisation ein.

Die abgeschiedenen Kristalle waren ganz farblos. Die Konzentrierung der Lösung wurde so weit getrieben, bis die Farbe der ausfallenden Kristalle einen Stich ins Gelbliche aufwies.

Es wahren da mehrere Gramm Substanz abgeschieden.

Die Mutterlauge wurde nun rasch abgesogen, und die Kristallmasse dann durch einen trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit.

Sofort nach der Herstellung wurde eine kleine Quantität der Substanz in ein mit trocknem CO_2 gefülltes Glasrohr eingeschmolzen und Substanz zur Analyse abgewogen.

Letztere wurde, wie S. 55 angegeben, durchgeführt.

0,8561 g gab 0,2610 g SnO_2
0,4323 „ „ 0,8171 „ $BaSO_4$

Ber. f. $Sn(SCN)_4\,2\,(C_2H_5)_2O$	Gef.
Sn = 23,80 %	= 24,02 %
S = 25,65 „	= 25,95 „

Aus den Analysen konnte somit geschlossen werden, dass die Substanz aus der Verbindung $Sn(SCN)_4\ 2\ (C_2H_5)_2O$ bestand. In Schwefelkohlenstoffätherlösung reagiert also das freie Rhodan mit Zinnrhodanür nach der Gleichung:

$Sn(SCN)_2 + 2\,SCN + 2\,(C_2H_5)_2O = Sn(SCN)_4\,2\,(C_2H_5)_2O.$

Bei Aufbewahren in einer ganz trocknen Atmosphäre bleibt das Zinnrhodanid mehrere Wochen hindurch unverändert, nach längerer Zeit tritt jedoch Gelbfärbung ein.

Die Oxydation des Zinnrhodanürs zu Rhodanid vollzieht sich aller Wahrscheinlichkeit nach auch in absolutem *Äther*. Der grossen Schwierigkeiten wegen, das Rhodanid aus diesem Solvens kristallisiert zu gewinnen, ist kein diesbezüglicher Versuch angestellt worden.

C. Kupferrhodanür.

12 g *Kupferrhodanür* CuSCN wurden mit einer Lösung von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff, aus 8 g Br in 150 ccm CCl_4 bereitet, geschüttelt.

Das Rhodanür wurde durch Fällen einer mit $FeSO_4$ versetzten Lösung von $CuSO_4$ mit KSCN, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen desselben während etwa 2 Wochen in Vakuum über Schwefelsäure gewonnen.

Als das weisse Rhodanür mit der Rhodanlösung übergossen wurde, färbte sich ersteres sofort graulich und nahm dann beim Umschütteln rasch eine tiefschwarze Farbe an.

Das Umschütteln dauerte etwa 20 Stunden. Nach Verlauf dieser Zeit war die Lösung noch stark rhodanhaltig, sie wurde vom Niederschlag abgesogen, dieser mehrmals mit CCl_4 gewaschen und dann sofort in einen Vakuumexsiccator eingebracht, wo er bis zum Verschwinden des Geruches nach CCl_4 aufbewahrt wurde.

Sein Gewicht betrug nachher 13,6 g.

Durch die folgenden qualitativen Versuche wurde dargetan, dass der schwarze Körper aus $Cu(SCN)_2$ bestand.

Als er in Wasser suspendiert wurde, so nahm dieses eine hellgrüne Farbe und einen schwachen Geruch nach Cyan-

wasserstoff an, ausserdem waren HSCN und H_2SO_4 nach kurzer Zeit im Wasser nachzuweisen.

Als die schwarze Substanz mit $SnCl_2$ oder SO_2 in Wasser behandelt wurde, ging sie vollständig in eine rein weisse über, und im Wasser traten SCN-Ionen auf.

In einer konzentrierten wässerigen Lösung von KSCN löste sich der Körper mit intensiv brauner Farbe.

Die gesamten Reaktionen gibt nun das *Cuprirhodanid*, $Cu(SCN)_2$, weshalb bei der Einwirkung des Rhodans auf CuSCN letzteres offenbar zu $Cu(SCN)_2$ oxydiert wird.

Falls diese Oxydation sich vollständig vollzogen hätte, müsste die Gewichtsvermehrung des Rhodanürs 5,8 g betragen haben, die tatsächliche betrug 1,6 g, weshalb etwa $^1/_4$ des Rhodanürs in Rhodanid übergeführt worden war.

Die Oxydation des CuSCN zu $Cu(SCN)_2$ mit Rhodan ist auch bei Gegenwart von *Wasser* durchzuführen, falls das Rhodanür in Lösung vorliegt.

In einer konzentrierten Wasserlösung von KSCN ist CuSCN erheblich löslich, und eine derartige Lösung färbt sich beim Durchschütteln mit einer starken Rhodanlösung sofort intensiv schwarzbraun.

Benutzt man für den Versuch eine sehr starke und mit CuSCN gesättigte KSCN-Lösung, und ist die Rhodanlösung relativ konzentriert, so findet sogar Ausfällung von schwarzem $Cu(SCN)_2$ statt, welcher Umstand zeigt, dass ein ganz beträchtlicher Teil des Rhodanürs in diesem Falle Oxydation erleidet.

IV. Rhodan und Wasser.

Im vorstehenden ist mehrmals erhellt worden, wie die Zersetzung des freien Rhodans mit Wasser für den Nachweis von freiem Rhodan zu verwenden ist.

Wie schon die präliminäre Untersuchung der Eigenschaften des Rhodans ergab, sind die bei dieser Reaktion zu ergrei-

fenden Produkte *Rhodanwasserstoff, Schwefelsäure* und *Cyanwasserstoff.*

Besonders bemerkenswert ist das Auftreten von Schwefelsäure als Zersetzungsprodukt des freien Rhodans, da ja der Schwefel in den Rhodaniden und demnach auch in dem freien Rhodan für bivalent anzusehen ist und für die Überführung des 2-wertigen Schwefels in 6-wertigen meistens kräftige Oxydationsmittel erforderlich sind.

Das freie Rhodan muss daher bei Gegenwart von Wasser als ein stark oxydierendes Agens wirken können, und die Erklärung dafür liegt in der Tat sehr nahe, sie steckt schlechthin in der *Halogennatur* des freien Rhodans.

Es muss nämlich als wahrscheinlich angesehen werden, dass Rhodan wie die echten Halogene eine Spaltung des Wassers im Sinne:

$$(1) \qquad (SCN)_2 + H_2O \rightarrow HSCN + HO.SCN$$

bewirken kann

Bei den Halogenen Brom und Jod führt dieser Vorgang sehr bald zu einem Gleichgewicht, die Mengen von Halogenwasserstoff, die tatsächlich gebildet werden, sind äussert gering.

Ein ähnliches Verhalten würde sicher auch bei der Einwirkung des Rhodans auf Wasser obwalten, wenn nicht in der Struktur des Rhodanradikals Voraussetzungen für ein Fortschreiten der Reaktion (1) sekundären Reaktionen zufolge, gegeben wären.

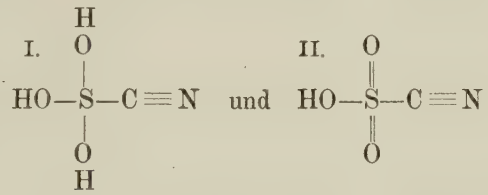
Um sich einen Begriff von der Art dieser sekundären Vorgänge zu bilden, muss selbstverständlich von einer bestimmten Ansicht über die Struktur des freien Rhodans ausgegangen werden.

Die Versuche über das Verhalten des Rhodans gegen organische Verbindungen lehrten, dass Rhodan als ein *Thiocyan,* dessen elektronegative Affinitätswirkungen vom *Schwefelatom* ausgehen, aufgefasst werden muss. In dem nach Gleichung (1) gebildeten *Hydroxyrhodan,* HOSCN, muss deshalb der Sauerstoff an den bivalenten Schwefel gebunden sein und der Verbindung demnach die Struktur

$$HO.S-C\equiv N$$

beigelegt werden. Allein die Gattung zweiwertiger Schwefel—Sauerstoff muss für ersteres Element eine recht fremdartige sein, und es wird deshalb verständlich, wie dem Hydroxyrhodan eine starke Neigung, sich weiter umzuwandeln, eigen ist.

Über die Art der Reaktionen, durch welche das *Hydroxythiocyan* in Schwefelsäure und Cyanwasserstoff übergeführt wird, ist ja a priori keine Entscheidung möglich, da aber dem Schwefel in der Verbindung $HO-S.C\equiv N$ aller Wahrscheinlichkeit nach eine starke Neigung, in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen, zukommt, dürften die zunächst einsetzenden Vorgänge in Anlagerung von Hydroxylen an das Schwefelatom bestehen, wodurch Verbindungen wie



sukzessiv entstehen. Die dazu erforderlichen Hydroxyle können von Rhodan + Wasser geliefert werden, eben wie die zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure nötigen Sauerstoffatome von Jod + Wasser erzeugt werden.

In den Verbindungen I und II, die ja den Charakter von Säurecyaniden besitzen, muss die Bindung zwischen Schwefel und Cyan sehr locker sein, und die Verbindungen deshalb leicht hydrolysiert werden können.

Die Hydrolysenprodukte des Körpers II sind *Schwefelsäure* und *Cyanwasserstoff*.

Der hier skizzierte Reaktionsverlauf erinnert in gewissem Grade an die Reaktion des Jods mit Alkalien, wobei bekanntlich Jodwasserstoff und Jodsäure als Alkalisalze entstehen.

Dieselbe Reaktion verläuft zweifelsohne schon in Wasser, obgleich in einem unmessbaren Betrage; das Gleichgewicht der Reaktion

$$3\,J_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows 5\,HJ + HJO_3$$

tritt sehr rasch ein. Durch das Alkali wird die umgekehrte Reaktion unmöglich gemacht und der Vorgang des oberen Pfeiles verläuft vollständig.

Bei der Zersetzung des Rhodans durch Wasser wird die umgekehrte Reaktion dadurch unmöglich gemacht, dass zwei von den Endprodukten, die Schwefelsäure und der Cyanwasserstoff, ganz stabile Verbindungen darstellen, die gar nicht imstande sind, mit Rhodanwasserstoff in Reaktion zu treten.

Als Bruttoformel für die Reaktion des freien Rhodans mit Wasser ergibt sich:

(2) $$6\,SCN + 4\,H_2O = 5\,HSCN + H_2SO_4 + HCN.$$

Eine quantitative Prüfung dieser Gleichung würde zweifellos von grösstem Interesse sein; die Bestimmung der drei Säuren in derselben Lösung muss jedoch grossen Schwierigkeiten begegnen, zumal HSCN und HCN ihrer erheblichen Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten wegen, beim Ausschütteln mit Wasser nur zum Teil in die wässerige Schicht übergehen.

Die Ermittelung der von einer bestimmten Rhodanmenge hervorgebrachten *Schwefelsäure* muss jedenfalls möglich sein.

Kap. VI. Rhodan und Cyanide.

In der geschichtlichen Darstellung sind drei Untersuchungen, von Lassaigne, Linnemann und Schneider über eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $(CN)_2S$ erörtert worden.

Diese wurde von den drei Forschern als Cyansulfid charakterisiert, eine Auffassung, die zweifelsohne berechtigt war.

$(CN)_2S$ kann aber ebenso gut als Verbindung von *Rhodan* und *Cyan*, als ein *Rhodancyan* also, betrachtet werden,

und in der Tat geht es als solches bei der Darstellung nach Linnemann[1] aus Silberrhodanid und Jodcyan hervor.

Tatsächlich werden, da das Rhodan als Thiocyan erkannt ist, *Rhodancyan* und *Cyansulfid* identische Verbindungen.

Das Rhodancyan NCS . CN, stellt eine dem *Jodcyan*, J . CN, völlig analoge Verbindung dar.

Letzteres entsteht durch Wechselwirkung von *Jod* und *Quecksilbercyanid* nach der Gleichung:

$$Hg(CN)_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,J\,.\,CN$$

und es erschien mir deshalb als höchstwahrscheinlich, dass Rhodancyan durch Einwirkung von *Rhodan* auf *Quecksilbercyanid:*

$$Hg(CN)_2 + 4\,SCN = Hg(SCN)_2 + 2\,SCN\,.\,CN$$

hervorgehen würde.

Es wurde deshalb ein Versuch, das Cyansulfid aus Quecksilbercyanid und Rhodan zu bereiten, angestellt.

Eine absolut ätherische Rhodanlösung, aus 16 g Br in 200 ccm Äther dargestellt, wurde einige Stunden mit 25 g feinpulverisiertem, ganz trocknem $Hg(CN)_2$ geschüttelt. Die $Hg(CN)_2$-Menge entsprach etwa der doppelten theoretischen.

Dass eine Einwirkung des Rhodans auf das Cyanid sich tatsächlich abspielte, wurde daraus ersichtlich, dass das schwere Kristallpulver sich während des Umschüttelns zum Teil in einen relativ leichten, rein weissen Niederschlag umwandelte.

Nach etwa 8 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen und die Lösung auf freies Rhodan untersucht.

Als eine kleine Probe derselben, mit Wasser behandelt und dann $BaCl_2$ zugesetzt wurde, entstand im Wasser eine leichte Trübung, die aber kaum von $BaSO_4$ herrühren konnte, zumal dieselbe wässerige Lösung mit $FeCl_3$ nur eine schwache Braunfärbung ergab.

[1] Ann. **120**, 44.

Die ätherische Lösung wurde vom Bodenkörper abgesogen, letzterer mit Äther gewaschen und getrocknet.

Der Überschuss an $Hg(CN)_2$ in demselben wurde mit Wasser ausgelöst, und der Rückstand, der bei der Reaktion etwa erzeugtes $Hg(SCN)_2$ enthalten musste, mit Wasser ausgekocht. Die Löslichkeit der Substanz in Wasser erwies sich in der Tat als recht gering, beim Abkühlen wurden jedoch glänzende Kristallschuppen ausgeschieden.

Die Substanz wurde mit Wasser zum grössten Teil extrahiert, wodurch einige Gramme rein weisser Kristalle erhalten wurden, die nach dem Trocknen der Analyse unterworfen wurden.

0,4282 g gab 0,6307 g $BaSO_4$
0,3397 „ „ 0,2481 „ HgS

Ber. f. $Hg(SCN)_2$	Gef.
Hg = 63,21 %	= 62,93 %
S = 20,25 „	= 20,22 „

Bei der Einwirkung des Rhodans auf Quecksilbercyanid wird somit Quecksilberrhodanid gebildet.

Zwecks Isolierung des in der Ätherlösung eingehenden Produkts wurde dieselbe durch Anblasen eines kräftigen trocknen Luftstromes eingeengt. Dabei trat aber eine Kristallisation erst dann ein, als von der Flüssigkeit nur wenige ccm übrig waren, wo eine rein weisse Substanz rasch auskristallisierte.

Das Eindampfen wurde bis zur Trockenheit getrieben.

Der Rückstand bot den Anblick eines rein weissen kristallinischen Körpers dar, der offenbar flüchtig war, da er die Augen sehr stark angriff. Der Geruch erinnerte zugleich an denjenigen des Cyanwasserstoffs und des Jodcyans.

Die Ausbeute betrug etwa 7 g.

Die theoretische von Cyansulfid $(CN)_2S$ liess sich zu 8,4 g berechnen.

Der so gewonnene Körper zeigte eine völlige Übereinstimmung mit dem von Linneman und Schneider ausführlich untersuchten Cyansulfid.

Er erwies sich erstens als ungemein flüchtig. Bei einem Versuch, die Substanz zwischen zwei Uhrgläsern zu sublimieren, trat schon bei schwacher Erhitzung eine prachtvolle Sublimation ein, wobei an dem oberen Glase grosse rhombische Blätter sich absetzten.

Nach Linnemann sublimiert das Cyansulfid schon zwischen 20° und 30° und ebenfalls in rhombischen Blättern.

Der *Schmelzpunkt* der Substanz wurde zu 62° ermittelt; über denselben erhitzt, ging sie in einen festen, gelben Körper über.

Von Linnemann wurde als F. P. des Cyansulfids 60°—61° gefunden, dieser Forscher beobachtete auch die Zersetzung bei Steigerung der Temperatur über den Schmelzpunkt.

Was schliesslich die physiologischen Eigenschaften des Körpers betrifft, so sind sein Geruch und die irritierende Wirkung auf die Augen schon zur Erwähnung gekommen; auch in dieser Hinsicht ist die Übereinstimmung mit den Angaben Linnemanns und Schneiders eine vollständige. Nach Schneider ruft Cyansulfid nach Einatmen seiner Dämpfe "Schlaflosigkeit und Eingenommenheit des Kopfes" hervor; der grossen Flüchtigkeit der Substanz wegen ist jedenfalls bei ihrer Handhabung die grösste Vorsicht geboten.

Da die physischen Eigenschaften der Substanz keinen Zweifel über ihre Identität zuliessen, wurde bei der quantitativen Untersuchung nur eine Schwefelbestimmung ausgeführt.

0,2652 g gab 0,7214 g $BaSO_4$ nach Carius

Berechn. f. $(CN)_2S$	Gef.:
S = 38,13 %	= 37,35 %

Es wurde nun ein Teil der Substanz der Sublimation unterworfen.

Diese geschah im Kohlensäurestrome in einem ziemlich weiten Glasrohr, das im Luftbade erhitzt wurde.

Wegen der Zersetzbarkeit des Cyansulfids nach dem Schmelzen durfte die Temperatur des Luftbades nicht 60° übersteigen, welchem Umstand zufolge die Sublimation sich recht langsam abspielte.

Von den als Sublimat erhaltenen Kristallen hatten einige Dimensionen von mehr als 1 cm.

Das sublimierte Präparat ergab den Schmelzpunkt 62°.

0,1964 g gab 0,5393 g $BaSO_4$

Ber. f. $(CN)_2S$	Gef.
S = 38,13 %	= 37,70 %

Die Differenz der Schwefelwerte des rohen und des sublimierten Cyansulfids ist also recht geringfügig, weshalb ersteres ziemlich reines Cyansulfid darstellte.

Dass beide Analysen etwas zu niedrig ausfielen erklärt sich daraus, dass die Substanzröhrchen beim Zuschmelzen der Bombenröhre offen waren, was in Anbetracht der grossen Flüchtigkeit des Cyansulfids kaum zulässig war.

Nach Schneider[1] erleidet selbst das *sublimierte* Cyansulfid bei längerem Aufbewahren in einer ganz trocknen Atmosphäre Veränderung; es verwandelt sich in eine gelbe, in organischen Solvenzien unlösliche Substanz. Dasselbe Verhalten zeigte auch das von mir dargestellte Präparat; es blieb, in einem Wägeglase im Exsiccator aufbewahrt, etwa eine Woche hindurch unverändert, fing aber dann an sich gelb zu färben.

Wie aus späteren Versuchen sich ergab, reagiert das Rhodan in ähnlicher Weise wie mit Quecksilbercyanid auch mit *Silber-* und *Zinkcyanid.*

---

[1] Journ. f. pr. [2], **32**, 198.

Neben Äther wurde als Lösungsmittel auch *Schwefelkohlenstoff* verwendet.

Es sind Anzeichen dafür vorhanden, dass ein mit dem Cyansulfid isomeres *Cyansenföl* von der Struktur

$$N \equiv C . N = C = S$$

existenzfähig ist.

Durch Erhitzen von ganz trocknem *dithiocyansaurem Blei* auf 220° wurde von Hantzsch und Wolvekamp[1] ein gelbes Öl ohne besonders charakteristischen Geruch erhalten.

Wie die gewöhnlichen Senföle brannte dieses auf der Haut und zog Blasen, und dass es eine Rhodangruppe enthielt ging daraus hervor, dass es mit Alkalien Rhodanide lieferte. Beim Aufbewahren verwandelte sich das Öl eben wie das Cyansulfid in einen gelben festen Körper.

Die Entstehung des vermeintlichen Cyansenföls aus Bleidithiocyanat wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$Pb\begin{matrix}S\\ \diagup\diagdown\\ S\end{matrix}C = N . C \equiv N = PbS + S = C = N . C \equiv N$$

Eine Analyse der Verbindung konnte der geringen Ausbeute wegen nicht vorgenommen werden.

Meines Erachtens ist es indessen wahrscheinlich, dass Cyansenföl in ergiebiger Weise durch Einwirkung von *Thiocarbonylchlorid* $SCCl_2$ auf *Cyanamid* herzustellen wäre.

Das Thiocarbonylchlorid reagiert nämlich mit primären Aminen nach der Gleichung:[1]

$$R . N\boxed{H_2 + Cl_2}CS = R . N = C = S + 2\,HCl$$

und gibt somit zur Bildung von Senfölen Anlass.

---

[1] Ann. **331**, 289 (1903).
[2] Beilstein, Handbuch d. org. Ch., **I**, 889.

Wird dieselbe Reaktion auf Cyanamid bezogen, so sollte daraus das Cyansenföl hervorgehen.

$$N \equiv C . N\boxed{H_2 + Cl_2}CS = N \equiv C . N = C = S + 2\,HCl$$

Ich möchte in dieser Beziehung darauf hinweisen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach ein dem freien Rhodan isomeres Senföl, das *Dithiocarbonylhydrazin*

$$S = C = N - N = C = S$$

zu existieren vermag.

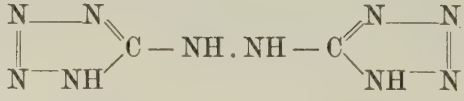
Da die Verbindung als ein Hydrazinderivat zu formulieren ist, dürfte ihre Synthese aus *Hydrazin* möglich sein und zwar durch Einwirkung des eben erwähnten Thiocarbonylchlorids:

$$S . C\boxed{Cl_2 + H_2}N - N\boxed{H_2 + Cl_2}CS = 4\,HCl + \\ + S = C = N - N = C = S$$

Falls diese Methode nicht zum gewünschten Ziel führen sollte, bleibt als fast einzige Möglichkeit die Darstellung aus einer der gesuchten näher stehenden Verbindung, dem *Isocyantetrabromid*

$$Br_2 . C = N - N = C . Br_2$$

übrig. Dieser überaus interessante Körper, prismatische Nadeln vom F. P. 42°, wurde von Thiele[1] durch Zersetzung von *Hydrazotetrazol:*



mit Brom in Bromwasserstoffsäure gewonnen.

Die Verbindung ist gegen Wasser und verdünnte Säuren sehr beständig.

[1] B. **26**, 2645 (1893). Ann. **303**, 69 (1898).

Da ihre Bromatome leicht auszustauschen sind, erscheint es als recht wahrscheinlich, dass sie sich durch Schwefel ersetzen lassen werden, wenn das Isocyantetrabromid der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder einem Alkalisulfid ausgesetzt wird

$$S\boxed{H_2 + Br_2}C = N - N = C\boxed{Br_2 + H_2}S =$$
$$= 4\,HBr + S = C = N - N = C = S$$

Kap. VII. Rhodan und Stickoxyd.

I.

Der allererste meiner Versuche zur Herstellung des freien Rhodans wurde im Jahre 1907 vorgenommen.

Zu diesem wurde ich durch den Gedanken geführt, dass der auffallend grossen Ähnlichkeit der meisten anorganischen Rhodanide mit den entsprechenden Jodiden bezüglich Löslichkeit und Neigung zur Komplexbildung sowie einer etwa gleich grossen Neigung zum Zerfallen bei einigen von ihnen, wie die Cupri- und Thalliverbindungen zeigen, eine etwa gleich grosse Elektroaffinität der Rhodan- und Jodionen entsprechen müsste.

Es erschien mir deshalb als wahrscheinlich, dass Rhodan und Jod von etwa gleich kräftigen Oxydationsmitteln vom Ionenzustande in den elektrisch neutralen Zustand sich überführen lassen würden.

Von früher her war es mir bekannt, dass die Rhodangruppe von sehr stark oxydierenden Agenzien, wie Chlor, gänzlich zerstört wird, und es musste daher für den in Rede stehenden Zweck ein mässig starkes Agens aufgefunden werden.

Ein geeignetes solches glaubte ich in der *salpetrigen Säure* gefunden zu haben, die ja Jodwasserstoff zu Jod oxydiert, ohne dieses in messbarem Betrage weiter zu verändern.

Der Versuch, das Rhodan mittels salpetriger Säure in Freiheit zu bringen, wurde derart angerichtet, dass eine mit

H_2SO_4 angesäuerte, ziemlich konzentrierte wässerige Lösung von KSCN mit einer wässerigen Lösung von $NaNO_2$ versetzt wurde.

Beim Vermischen der Lösungen trat sofort eine blutrote Färbung auf, die so intensiv war, dass die Flüssigkeit undurchsichtig wurde. Zu gleicher Zeit begann eine äusserst lebhafte Gasentwicklung; das entweichende Gas bestand der Hauptmenge nach aus Stickoxyd.

Während der Gasentbindung nahm die Intensität der roten Färbung sehr rasch ab, und nach wenigen Minuten bot die Flüssigkeit nur einen schwach gelbbraunen Farbenton dar.

Die Substanz, von der die Farbe herstammte, war in wässeriger Lösung offenbar sehr unbeständig.

Um zu entscheiden, inwieweit diese Unbeständigkeit von einer Reaktion mit dem Wasser herrührte, wurde versucht, den farbigen Stoff mittelst verschiedener organischer Solvenzien, wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w., der wässerigen Lösung zu entziehen.

Dabei konnte festgestellt werden, dass die farbige Substanz von den gesamten Solvenzien in mehr oder weniger reichlicher Menge aufgenommen wurde.

Die derart hergestellten Lösungen, die ja mit Ausnahme der ätherischen keine nennenswerten Wassermengen aufgelöst enthielten, waren indessen ebenso wenig wie die wässerigen stabil, sondern auch in diesen fand eine lebhafte Entbindung von Stickoxyd statt, wobei die Farbenintensität schnell abnahm.

In einigen Fällen wurde die Gasentwicklung so stark, dass die Flüssigkeit wie in lebhaftestem Aufkochen begriffen erschien.

Es war somit klar, dass die Unbeständigkeit der gefärbten Substanz nicht eine Folge von chemischen Reaktionen mit anderen Stoffen, sondern eine konstitutive Eigenschaft derselben war.

Als einziger Ausweg, die Stabilität der Lösungen zu erhöhen blieb also übrig, diese bei niedriger Temperatur darzustellen.

Bei den nachfolgenden Synthesen des Körpers wurde daher immer mit stark abgekühlten Lösungen gearbeitet, wobei jedoch durch Eisabscheidung der Temperaturerniedrigung bald eine Grenze gesetzt wurde.

Die Lösungen des Körpers in organischen Solvenzien wurden sofort nach dem Ausschütteln in Kältemischungen von Eis und Kochsalz getaucht, und in der Tat zeigten sie bei diesen Temperaturen eine entschieden erhöhte Beständigkeit.

Die Entwicklung von NO hörte fast vollständig auf; während halbstündiger Beobachtung der Farbe änderte sich deren Intensität kaum.

Aus dem Umstande, dass die rote Substanz in Lösung unter Entwicklung von Stickoxyd zerfiel, wurde nun ersichtlich, *dass sie mit dem gesuchten freien Rhodan nicht identisch sein konnte, sondern aus einer Stickoxydverbindung bestehen musste.*

Es ging dies auch aus einem Versuche, der mit einer Lösung in CS_2 vorgenommen wurde, hervor.

Als nämlich diese mit einer starken Ferrosulfatlösung behandelt wurde, entfärbte sie sich rasch, während die letztere die schwarzbraune Farbe der Verbindungen von Stickoxyd mit Ferrosalzen sofort annahm. Ein Blindversuch ergab, dass die NO-Menge, die bei Ausschütteln einer angesäuerten Nitritlösung mit CS_2 vom diesem aufgenommen wird, keineswegs eine Färbung der gleichen Intensität hervorrufen konnte.

Es erübrigte nun, die zweite Komponente der Stickoxydverbindung zu bestimmen.

Sehr nahe lag die Annahme, dass diese aus *Rhodan* bestehen wurde.

Ich hatte inzwischen die Gewinnung des freien Rhodans aus Jod und Rhodansilber gelehrt, und von den Reaktionen des freien Rhodans waren mir zu dieser Zeit die oxydierende Einwirkung auf CuSCN sowie sein Verhalten zum Wasser und Quecksilber bekannt.

Wenn nun die NO-Verbindung eine Verbindung von Stickoxyd mit Rhodan, also ein dem Nitrosylchlorid analoges *Nitrosylrhodanid,* darstellte, musste bei der tatsächlich grossen Instabilität des NO-Körpers die Rhodangruppe in derselben imstande sein, chemische Wirkungen denjenigen des freien Rhodans ähnlich auszuüben.

Es liess sich somit z. B. vermuten, dass bei der Einwirkung auf CuSCN und Hg ersteres geschwärzt und letzteres in ein Rhodanid verwandelt werden würden, während gleichzeitig die Lösungen sich entfärben mussten.

Als etwas trocknes CuSCN mit einer relativ starken Schwefelkohlenstofflösung der farbigen Substanz umgeschüttelt wurde, färbte sich das Rhodanür sofort s c h w a r z, und zu gleicher Zeit wurde die anfänglich intensiv r o t e Lösung fast f a r b l o s.

Das schwarze Reaktionsprodukt ergab die Reaktionen des $Cu(SCN)_2$.

Wurde dieselbe CS_2-Lösung mit metallischem Hg geschüttelt, trat ebenfalls schnelle Entfärbung ein, woneben etwas Hg-Rhodanür gebildet wurde.

Diese Versuche sprachen entschieden dafür, *dass der rote Körper als eine Verbindung von Rhodan und Stickoxyd also als ein Nitrosylrhodanid, NO . SCN zu formulieren sei.* Dieses wäre also aus Rhodanwasserstoff und salpetriger Säure nach der Gleichung:

(1) $$HSCN + HO.NO = NO.SCN + H_2O$$

entstanden.

Bekanntlich werden die Nitrosylhalogenide durch Wasser nach der Gleichung:

$$NO . Hlg + H_2O = HO . NO + HHlg$$

hydrolysiert. Eine analoge Spaltung erleidet auch das Nitrosylrhodanid, das zwar von Wasser langsam zersetzt, aber von NaOH unter sofortiger Entfärbung in Nitrit und Rhodanid zerlegt wird.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung, tritt die Färbung, wie zu erwarten, sofort wieder auf.

Die schwach gelben Lösungen, die nach dem Entweichen des Stickoxyds aus den Lösungen des Nitrosylrhodanids übrig bleiben, geben die Reaktionen *des freien Rhodans.*

Es lässt sich nun zwar denken, dass dieses Rhodan schon in der wässerigen Lösung, woraus das NO . SCN aufgenommen wurde, gebildet worden war und dann mit dem bezüglichen Solvenz daraus extrahiert wurde. Allein diejenigen Mengen von freiem Rhodan die aus Wasser aufgenommen werden können, müssen sehr klein sein, da ja Rhodan von Wasser glatt zerlegt wird.

Dagegen werden bei der Extraktion von Nitrosylrhodanid aus seiner wässerigen Lösung dieser letzteren erhebliche Quantitäten von Rhodanwasserstoff entzogen. Dies ist besonders der Fall beim Ausschütteln mit Äther, in dem Rhodanwasserstoff besonders löslich ist. Aus ätherischen Lösungen von Nitrosylrhodanid fallen daher beim Stehen gelbe Körper aus, wie dies mit stärkeren ätherischen Rhodanwasserstofflösungen geschieht.

Wie sich beim Durchforschen der Litteratur über Rhodanwasserstoff und seine Verbindungen herausstellte, war meine Beobachtung der Färbung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Rhodanwasserstoff keineswegs neu.

Schon im Jahre 1852 wurde dieselbe von einem französischen Chemiker Besnou[1] beobachtet und später im Jahre 1865 auch von dem Engländer E. W. Davy.[2]

Nach Besnou soll eine ähnliche rote Färbung auch dann entstehen, wenn Rhodanide mit Phosphorsäure, Wasser-

[1] J. **1852**, 439.
[2] Phil. Magz. [4] XXX, 228.

stoffperoxyd, Essigsäure u. a. behandelt werden, eine Angabe, die kaum der Widerlegung bedürftig ist.

Von Davy wurde die fragliche Färbung zunächst bemerkt, als er bei einer Untersuchung von Pottasche auf Eisen die in HNO_3 gelöste Probe mit KSCN versetzte. Die dabei eintretende rotbraune Färbung überzeugte ihn indessen nicht, und es wurde deshalb ein Blindversuch mit HNO_3 und KSCN vorgenommen. Da auch in diesem Falle die rote Färbung auftritt, war es ersichtlich, dass sie nicht von Eisenrhodanid herrühren konnte, da die benutzte Salpetersäure von D. selbst mit grösster Sorgfalt bereitet worden war. Durch Variieren der Versuchsbedingungen gelang es Davy, darzutun, dass es die salpetrige Säure in seiner Salpetersäure war, welche die rote Färbung hervorrief. In der Tat wurde auch mit HNO_2 die Farbe am stärksten, während ganz reine Salpetersäure gar keine Färbung ergab.

Es wurden auch von Davy Versuche gemacht, die farbige Substanz durch Ausschütteln mit organischen Flüssigkeiten zu isolieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass sie in mehreren von diesen überging, dass aber die so gewonnenen Lösungen ebenso unbeständig wie die wässerigen waren.

Es wurde von Davy kein Versuch gemacht, über die Natur des gefärbten Stoffes Aufschluss zu bringen.

II.

Aus dem früher Mittgeteilten ging hervor, dass Nitrosylrhodanid bei Zimmerwärme eine derart zersetzliche Substanz ist, dass seine Lebensdauer nach Minuten zählt. Diesem Umstand zufolge erschien es mir als recht unwahrscheinlich, dass die Abscheidung der Substanz aus ihren Lösungen als wohldefinierte analysenreine Verbindung gelingen würde.

Um ihre Identität definitiv sicherzustellen, war ich somit darauf angewiesen, die Synthese derselben nach anderen Methoden zu versuchen.

Es lag da am nächsten, die Verbindung aus den *Nitrosylhalogeniden*, z. B. aus dem verhältnismässig leicht zugänglichen *Nitrosylchlorid*, herzustellen.

Wenn letzteres, in einem indifferenten organischen Solvens wie CCl_4 gelöst, der Einwirkung eines Metallrhodanids, wie AgSCN, ausgesetzt wurde, war ja eigentlich nur eine primäre Reaktion möglich und zwar die durch folgende Gleichung ausgedrückte:

(2) $$NO.Cl + AgSCN = NO.SCN + AgCl.$$

Falls also die Einwirkung des NO . Cl auf AgSCN zu einer Verbindung führte, die bezüglich ihrer Farbe, Beständigkeit und übrigen Eigenschaften mit der aus HSCN und HNO_2 gewonnenen genau übereinstimmte, so war ja damit eine starke Stütze für die Annahme vorgebracht, dass die nach den Reaktionen (1) und (2) erzeugte Verbindung mit Nitrosylrhodanid identisch sei.

Um für die Synthese ein möglichst reines Nitrosylchlorid zu erhalten, wurde dieses durch Destillation von Nitrosylschwefelsäure $NOSO_4H$, mit trocknem Kochsalz hergestellt.

Das gasförmige NO . Cl entwich schon bei Wasserbadshitze und wurde in reinem CCl_4 aufgefangen.

Die erhaltene Lösung enthielt etwa 2 % NO . Cl.

Es wurde nun eine Quantität der NOCl-Lösung in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz auf — 17° abgekühlt, wonach AgSCN in Überschuss nach und nach unter regem Umschütteln eingetragen wurde.

Schon die ersten Portionen des Rhodanids brachten in der Lösung eine intensive, rotbraune Färbung hervor, und als die Reaktion nach kräftigem Umschütteln beendet war, war die Lösung bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt. Während der Reaktion war keine Gasentwicklung bemerkbar.

Von der sich ergebenden Lösung wurde eine Quantität in einer mit Eis und Kochsalz beschickten Thermosflasche aufbewahrt, in der während etwa 12 Stunden eine Tempera-

tur von —17° gehalten wurde. Es war während dessen keine Schwächung der Farbe wahrzunehmen, wohl aber beim nachherigen Steigen der Temperatur. Zuletzt blieb eine gelbbraune Flüssigkeit übrig.

Ein zweiter Teil der Lösung wurde einer qualitativen Analyse unterworfen.

Zunächst wurde das Vorhandensein von kleinen Mengen leicht abzuspaltenden Chlors in der Lösung nachgewiesen, was nach dem S. 27 angegebenen Verfahren geschah.

Ferner wurden an der Lösung die Proben mit CuSCN und $FeSO_4$ ausgeführt. Dabei waren Schwärzung des ersteren und intensive Schwarzbraunfärbung des Ferrosulfats zu bemerken.

Wurde endlich die Lösung mit NaOH behandelt, so trat Entfärbung unter Rhodanid- und Nitritbildung ein.

Die Ergebnisse dieser drei Versuche sprechen also dafür, dass die aus HSCN und HNO_2 einerseits, NO.Cl und AgSCN anderseits gewonnenen rotbraunen Verbindungen identisch und mit *Nitrosylrhodanid* identisch waren.

III.

Sobald eine nähere Kenntnis des freien Rhodans und seiner Halogeneigenschaften gewonnen worden war, bot sich eine Möglichkeit dar, das Nitrosylrhodanid nach einer dritten Methode zu gewinnen.

Diese lief einfach darauf hinaus, Stickoxyd zu Rhodan zu addieren.

Für das gute Gelingen eines derartigen Versuches war es offenbar unbedingt nötig, dass die Rhodanlösung verhältnismässig konzentriert war, und dass für eine effektive Kühlung derselben sowie des Stickoxydes gesorgt wurde.

Ich verfuhr daher wie folgt. Das aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure entwickelte Stickoxyd wurde zunächst durch eine Wasser enthaltende Waschflasche geleitet, danach durch zwei in Kältemischungen von Eis und Kochsalz nie-

dergetauchte Trockenflaschen mit konz. H_2SO_4 und trat alsdann in die ebenfalls mit einer Kältemischung abgekühlte Rhodanlösung ein. Letztere, etwa 1-normal, war aus Tetrachlorkohlenstoff hergestellt worden.

Die ersten Gasblasen riefen in der Rhodanlösung keine Veränderung hervor, nach Verlauf etwa einer Minute fing aber die Flüssigkeit an sich rot zu färben und binnen einer weiteren Minute wurde sie fast undurchsichtig.

Von nun an nahm aber die Farbenstärke sehr rasch ab, und nach Verlauf weniger Minuten war die Lösung hell rotbraun gefärbt.

Bei andauerndem Einleiten von NO blieb die Intensität der Farbe fast konstant. Der Stickoxydstrom war während der Dauer des Versuches ziemlich lebhaft.

Da die Maximalintensität der Färbung in so kurzer Zeit wie 1 Minute erreicht wurde, kann nicht angenommen werden, dass ein grösserer Teil des Rhodans sich während dieser Zeit umgesetzt hatte.

Diejenige Quantität von Nitrosylrhodanid, die dieser maximalen Färbung entsprach, muss deshalb verhältnismässig klein gewesen sein, weshalb ich es für ziemlich nutzlos hielt, die Lösung dann einer qualitativen Untersuchung zu unterziehen.

Es wäre zweifelsohne eine sehr leichte Sache gewesen, eine Absorption von NO nachzuweisen; dass eine solche wirklich vor sich ging, war ja doch ohne weiteres ersichtlich.

Die von Stickoxyd in der Rhodanlösung hervorgebrachte Färbung zeigte völlig dieselbe Nuance wie die nach den zwei vorigen Methoden hergestellten rotbraunen Lösungen, und da ihre Beständigkeit offenbar ebenso gering wie die dieser war, musste auf die Identität der drei farbigen Produkte geschlossen werden.

Wenn Stickoxyd bei niedriger Temperatur auf Rhodan in Lösung einwirkt, spielt sich also bis zu einem gewissen Betrage der Vorgang:

(3) $$NO + SCN \rightarrow NO \,.\, SCN$$

ab. Es erscheint vielleicht eigentümlich, dass das in der Rhodanlösung erzeugte Nitrosylrhodanid ungeachtet Kühlung mit Eis und Kochsalz nicht grössere Beständigkeit aufwies. Es erklärt sich aber dies daraus, dass meine Vorrichtung zum Abkühlen des Stickoxyds vor dem Eintreten in die Rhodanlösung nicht ganz effektiv war. Zweckmässiger wäre es vielleicht gewesen, das Stickoxyd zunächst in einem Behälter aufzusammeln und es dort abzukühlen, um es danach auf die Rhodanlösung einwirken zu lassen.

Für das Durchführen eines ganz rationellen Studiums der Reaktion zwischen Rhodan und Stickoxyd hat man jedoch eine Stickoxydbombe nötig, da man in Besitz einer solchen imstande ist, die Reaktion innerhalb grosser Intervalle von Druck und Temperatur zu verfolgen.

Die tatsächliche Existenz einer leicht dissoziierbaren, stark gefärbten Verbindung von Rhodan und Stickoxyd erscheint mir als eine der interessantesten Äusserungen der Halogennatur des freien Rhodans.

Die Nitrosoverbindungen der echten Halogene sind bekanntlich tief gefärbte Verbindungen mit einer Neigung zur Dissoziation, die mit der Abschwächung des elektronegativen Charakters des Halogens ansteigt.

Über die Dissoziationstendenz der Nitrosylverbindung des *Fluors*, eines Gases, das unterhalb — 50° sich verflüssigen lässt, ist nichts bekannt.

Das *Nitrosylchlorid*[1] ist beim Erhitzen bis auf 700° beständig, während das *Nitrosylbromid*[2] nur bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunkts — 2° stabil ist.

Was schliesslich das *Nitrosyljodid* betrifft, so ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht einmal eines momentanen Daseins fähig, sondern zerfällt augenblicklich in Stickoxyd und Jod.

Die Unterschiede der Nitrosylhalogenide bezüglich ihrer Beständigkeit sind also ganz erheblich.

---

[1] Sudborough u. Millar, J. Chem. Soc. **59**, 73 (1891).
[2] Landolt, Ann. **116**, 177 (1860).

Das *Nitrosylrhodanid* ist nun keineswegs bei —2°, welche Temperatur als obere Grenze des Existenzgebiets des Nitrosylbromids zu betrachten ist, beständig, und muss daher weniger stabil als NO . Br sein; es lässt sich somit ungezwungen seiner Stabilität nach zwischen Nitrosylbromid und Nitrosyljodid einreihen.

Allein demzufolge muss der elektronegative Charakter des freien Rhodans schwächer als derjenige des Broms, aber stärker als der des Jods sein, was sich ja in der Tat aus dem verschiedenen Verhalten des Rhodans gegen Bromide und Jodide ergibt.

Kap. VIII. Rhodan und Chlorwasserstoff.

I. Allgemeines.

Wie schon früher hervorgehoben wurde, ergaben die Untersuchungen über das Verhalten des Rhodans gegen einige organische Körper, dass es als ein echtes *Thiocyan* aufzufassen ist.

In den Augenblicken des Entstehens und der Reaktion muss dieses Thiocyan als monomolekular existierend gedacht werden, und es erhebt sich da die Frage, ob diesem Monorhodan die Nitrilstruktur I oder die Isonitrilstruktur II beizulegen ist:

$$\underset{\text{I}}{-S-C=N} \qquad \underset{\text{II}}{-S-N=C}$$

Der Entscheidung dieser Frage stehen keine besonderen Schwierigkeiten entgegen; man hat sich nur zu erinnern, dass freies Rhodan durch einfaches Vertreiben aus Metallrhodaniden mittels Brom entsteht. Eine Verbindung von der Struktur II kann nun unmöglich bei Gegenwart von freiem Brom existenzfähig sein, das Halogen würde sich sofort an den ungesättigten zweiwertigen Kohlenstoff addieren.

Dem freien Rhodan kann deshalb nicht die Struktur II zukommen, *weshalb ihm entschieden die Struktur I zu erteilen ist.*

Das in Lösung existierende reaktive Rhodan besitzt mit grösster Wahrscheinlichkeit dieselbe Molekulargrösse wie Jod unter denselben Bedingungen, weil sonst, wie es mir scheint, die überaus grosse Ähnlichkeit der beiden Stoffe in chemischer Hinsicht kaum zu verstehen wäre.

Nach den Untersuchungen von Beckmann und Schülern[1] sowie von Krüss und E. Thiele[2] hat Jod in organischen Solvenzien die Molekulargrösse J_2 und das Rhodan würde demnach als Dirhodan $(SCN)_2$ in den Lösungen bestehen.

Es ist aber damit zu rechnen, dass dieses Dirhodan sich teilweise zu höheren Molekülgattungen assoziieren kann.

Der Entscheidung über die Molekulargrösse des Rhodans durch kryoskopische Messungen erheben sich zur Zeit gewisse Schwierigkeiten, da es noch nicht aufgeklärt ist, zu welchem Betrage freies Rhodan bei der Reaktion zwischen Brom und Rhodaniden bei variabler Bromkonzentration sich bildet.

In dem in den Rhodanlösungen zweifellos existierenden Dirhodan müssen die Schwefelatome mit einander einfach verbunden sein, wodurch das Rhodan sich als ein Cyandisulfid von der Struktur:

$$N \equiv C - S - S - C \equiv N$$

darstellt. Dieses enthält zwei normale Cyanradikale, und es liess sich daher voraussehen, dass freies Rhodan eben wie die organischen Cyanide, die Nitrile, mit verschiedenen anorganischen Agenzien additionelle Verbindungen liefern würde.

Bei einer diesbezüglichen Untersuchung konnten selbstverständlich nur derartige Agenzien zur Verwendung gelangen, gegen welche das Rhodan nicht seine Halogeneigenschaften betätigen könnte.

---

[1] Z. f. phys. Ch. **17**, 107 (1895), **58**, 543 (1907).
[2] Z. f. anorg. Ch. **7**, 52 (1894).

Von derartigen Reaktionen habe ich bisher nur die Einwirkung von *Chlorwasserstoff* auf das Rhodan etwas näher untersucht.

Die organischen Nitrile addieren leicht Chlorwasserstoff, dabei teils in *Imidchloride* $R.CCl=NH$, teils in *Amidchloride* $R.CCl_2.NH_2$ übergehend. Erstere sind somit durch Addition von 1, letztere von 2 Molekülen HCl entstanden.

Die Amidchloride sind wenig beständig und deshalb nur unter ganz bestimmten Bedingungen zu erhalten. Das dem Propionitrile entsprechende Amidchlorid z. B. entsteht nur bei Temperaturen unterhalb —10°.[1]

Aber auch die Imidchloride sind leicht zersetzlich und spalten beim Erhitzen ihren Halogenwasserstoff ab, wobei das entsprechende Nitril zurückgebildet wird.

Sie sind aber entschieden stabiler als die Amidchloride und es erschien mir deshalb als wahrscheinlich, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff an das freie Rhodan, wenn nun eine solche überhaupt stattfände, zu einem den Imidchloriden entsprechenden Produkt von der empirischen Formel $(SCN)_2\,2\,HCl$ führen würde.

II. Experimentelles.

A. Vorversuche.

Die ersten Versuche über das Verhalten des Rhodans gegen Chlorwasserstoff wurden in der Weise durchgeführt, dass trocknes HCl in ziemlich starke, etwa 1-normale Rhodanlösungen, die mit Eiswasser gekühlt wurden, eingeleitet wurde.

Als Lösungsmittel gelangten Schwefelkohlenstoff, absoluter Äther und Tetrachlorkohlenstoff zur Verwendung.

In sämtlichen Lösungen wurden in der Tat beim Einleiten von HCl blassgelbe, fein kristallinische Substanzen ausge-

[1] Schwarze, J. pr. [2] **42**, 7 (1890).

schieden. Die Geschwindigkeit des Ausfällens war in CS_2 und CCl_4 beträchtlich grösser als in Äther, ebenso die Ausbeuten an Substanz.

In ersteren wurden nämlich aus 5,8 g Rhodan etwa 5 g des kristallinischen Körpers erhalten, während die Ausbeute in Äther aus 11,6 g, also der doppelten Rhodanquantität, nur 3 g betrug.

Die aus sämtlichen Solvenzien hergestellten Produkte waren mit gelben amorphen Körpern stark vermischt, das aus Äther erhaltene jedoch bei weitem weniger als die übrigen.

Es wurde deshalb dieses der Analyse unterworfen; die für Cl, S und N ermittelten Prozentzahlen stimmten leidlich mit den für die Verbindung $(SCN)_2\,2\,HCl$ berechneten überein.

Es war indessen für die Feststellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des neuen Körpers, wie Schmelzpunkt, Farbe u. s. w., von grösster Wichtigkeit, ein ganz reines Präparat zu erhalten, und da die Substanz in den gewöhnlichen indifferenten organischen Solvenzien sich als schwerlöslich erwies, blieb nur der Ausweg übrig, die Darstellungsweise abzuändern.

Die bisher benutzte trug den Nachteil, eine geraume Zeit, mehrere Stunden, für die Herstellung weniger Gramme von Substanz zu verlangen.

Wenn aber auf irgend eine Weise die Dauer der Reaktion abgekürzt werden konnte, liess sich denken, dass die Bildung der aus Nebenreaktionen stammenden amorphen Körper wesentlich herabgedrückt, vielleicht gänzlich verhindert werden könnte.

Ich führte deshalb in das Verfahren die Modifikation ein, dass das Solvenz zuerst mit HCl gesättigt und dann diese Lösung mit der Rhodanlösung vermischt wurde.

Als Lösungsmittel wurde bei den folgenden Versuchen ausschliesslich *absoluter Äther* benutzt, aus dem ja das reinste Produkt zu gewinnen war.

B. Darstellung der Verbindungen $(SCN)_2$ 2 HCl und $(SCN)_2HCl$.

Eine Lösung von Rhodan in absolutem Äther, aus 16 g Br in 200 ccm Äther bereitet, wurde unter Kühlung mit Eiswasser mit 150 ccm einer 20 %-igen absolut ätherischen Chlorwasserstofflösung gemischt.

Die Mischungsflüssigkeit färbte sich sofort gelb und fing fast augenblicklich an sich zu trüben. Nach wenigen Augenblicken setzte die Ausscheidung einer rein weissen kristallinischen Substanz ein, und nach Verlauf einiger Minuten hatten sich einige Gramme derselben abgeschieden.

Die Lösung blieb etwa eine Stunde bei Zimmerwärme stehen, wobei das Aussehen des Niederschlags keine Veränderung erlitt. Die Mutterlauge wurde dann abgegossen, der Bodenkörper zweimal durch Dekantieren mit der ätherischen Chlorwasserstofflösung gewaschen, wonach er auf das Saugfiltrum gebracht und nochmals mit ätherischem HCl gewaschen wurde.

Der Äther und der Chlorwasserstoff wurden endlich durch einen trocknen Luftstrom vertrieben.

Die immer noch rein weisse Substanz wurde in ein grösseres Wägeglas eingeschlossen und darin aufbewahrt. Ihr Gewicht betrug etwa 2 g.

Analyse:

0,1773 g gab 0,2634 g AgCl u. 0,4371 g $BaSO_4$
0,1825 „ „ 0,0875 „ CO_2 „ 0,0227 „ H_2O
0,1668 „ „ 21,7 ccm N von 19° u. 765 mm

Ber. f. $(SCN)_2$ 2 HCl	Gef.
Cl = 37,45 %	= 36,73 %
S = 33,87 „	= 33,85 „
C = 12,69 „	= 13,07 „
H = 1,06 „	= 1,39 „
N = 14,80 „	= 15,31 „

Ein zweites Präparat, aus derselben Rhodanmenge, aber in 2-normaler Lösung bereitet, wobei die Ausbeute ebenfalls 2 g betrug, lieferte die folgenden Zahlen:

0,2182 g gab 0,3242 g AgCl u. 0,5336 g $BaSO_4$
0,1732 „ „ 0,0820 „ CO_2 „ 0,0208 „ H_2O
0,1447 „ „ 18,9 ccm N von 20° u. 757 mm

Gef.
Cl = 36,74 %
S = 33,58 „
C = 12,91 „
H = 1,34 „
N = 15,16 „

Aus den Analysen dürfte ohne Bedenken der Schluss gezogen werden können, dass in dem weissen kristallinischen Körper *eine Verbindung des Rhodans mit Chlorwasserstoff von der Zusammensetzung* $(SCN)_2\,2\,HCl$ *vorlag.*

Beim Erhitzen bleibt $(SCN)_2\,2\,HCl$ bis über 100° unverändert, färbt sich bei höherer Temperatur gelb und geht dann allmählich, ohne zu schmelzen, in ein braunes Produkt über.
Die Substanz besitzt somit keinen Schmelzpunkt.

Wie schon bemerkt, ist $(SCN)_2\,2\,HCl$ in den gewöhnlichen organischen Flüssigkeiten, wie CS_2, CCl_4, Benzol u. a., unlöslich; mit Wasser tritt Zersetzung ein, ein Vorgang, der später eingehender besprochen werden wird.
Vor Feuchtigkeit geschützt ist die Verbindung, wie es scheint, unbegrenzt haltbar.

Die stark HCl-haltige, ätherische Mutterlauge der Verbindung $(SCN)_2\,2\,HCl$, in der kein freies Rhodan nachzuweisen war, wurde in Vakuum bei Zimmerwärme eingedampft, wobei fast farblose rhombische Kristalle sich abschieden.
Die Einengung wurde bis zur völligen Trockenheit getrieben; es blieben dann etwa 5 g einer übelriechenden, gelbgefärbten Kristallmasse übrig.
Die Substanz wurde mehrmals aus Äther umkristallisiert, woraus sie in Prismen oder Tafeln von rhombischem Ha-

bitus anschoss. Es wurde zuletzt hell blassgelbe Kristalle erhalten, die völlig geruchlos waren und bei 69°—70° schmolzen.

0,1677 g gab 0,1566 g AgCl u. 0,5207 g $BaSO_4$
0,1553 „ „ 0,1460 „ „ „ 0,4822 „ „
0,1902 „ „ 0,1105 „ CO_2 „ 0,0080 „ H_2O
0,1446 „ „ 22,2 ccm N von 20° u. 769 mm

Ber. f. $(SCN)_2HCl$	Gef. I	Gef. II
Cl = 23,22 %	= 23,09 %	= 23,24 %
S = 42,00 „	= 42,63 „	= 42,63 „
C = 15,72 „	= 15,84 „	
H = 0,66 „	= 0,47 „	
N = 18,35 „	= 18,10 „	

In diesem Körper lag also ebenfalls *eine Additionsverbindung von Rhodan und Chlorwasserstoff vor, deren Zusammensetzung aber durch die Formel* $(SCN)_2HCl$ *ausgedrückt wird.*

Im Gegensatz zu dem Körper $(SCN)_2$ 2 HCl ist der Körper $(SCN)_2HCl$ in den verschiedensten organischen Flüssigkeiten löslich. Dem Wasser gegenüber verhält er sich gänzlich indifferent; bei kurzdauerndem Erhitzen damit schmilzt er, scheint aber keine weitere Veränderung zu erleiden.

Von erheblichem Interesse ist, dass in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff keine nachweisbaren Mengen vom Körper $(SCN)_2HCl$ gebildet werden.

Beim Einengen der Mutterlaugen in diesen Solvenzien nach Abscheidung von $(SCN)_2$ 2 HCl blieb nämlich als Rückstand nichts von dieser Verbindung übrig. Es scheint also, als ob die Anwesenheit von Äther für die Entstehung des Körpers $(SCN)_2HCl$ erforderlich sei.

Es ist mir leider nicht möglich gewesen, in weiterem Umfange das chemische Verhalten der neugewonnenen Verbin-

dungen zu verfolgen. Eine diesbezügliche Beobachtung von recht grossem Interesse ist jedoch gemacht worden.

Es erwies sich nämlich, dass beide Körper aus stark sauren Jodidlösungen erhebliche Mengen von J freimachen. Gegen neutrale Lösungen von Jodiden verhält sich $(SCN)_2HCl$ ganz indifferent, während $(SCN)_2\,2\,HCl$ eine gelbe bis braungelbe Färbung durch Jod hervorruft.

Die starke Jodabscheidung in den sauren Jodidlösungen erklärt sich somit als eine Reduktion der "Rhodanhydrochloride" von Jodwasserstoff, wobei ja aus letzterem freies Jod gebildet werden muss.

C. Einwirkung von Wasser auf die Verbindung $(SCN)_2\,2\,HCl$.

Wenn reines $(SCN_2\,2\,HCl$ mit einer kleineren Menge Wasser behandelt wird, wandelt sich der rein weisse Körper in eine blassgelbe, deutlich kristallinische Substanz um. Wird diese mit der wässerigen Flüssigkeit erwärmt, löst sie sich vollends auf, um bei nachfolgendem Abkühlen der Lösung als hellgelbe Blätter oder flache Nadeln von rhombischem Habitus wieder auszufallen.

In der Mutterlauge sind nun erhebliche Quantitäten von HCl nachzuweisen.

Beim Erhitzen in Kapillarrohr verhalten sich die Kristalle etwa wie der Körper $(SCN)_2\,2\,HCl$, sie zersetzen sich, ohne zu schmelzen.

Werden sie mit wässerigem Jodwasserstoff behandelt, wird keine Färbung von freiem Jod hervorgerufen.

0,2078 g gab kein AgCl und 0,7282 g $BaSO_4$
0,1411 „ „ 24,6 ccm N von 18°,5 u. 770 mm
0,1590 „ „ 0,1031 g CO_2 u. 0,0229 g H_2O

Ber. f. $(SCN)_2H_2O$	Gef.
S = 47,80 %	= 48,12 %
C = 17,88 „	= 17,68 „
H = 1,50 „	= 1,61 „
N = 20,86 „	= 20,68 „

Die Zusammensetzung der Substanz stimmt somit gut mit derjenigen der Verbindung $(SCN)_2H_2O$ überein, wodurch erstere als ein "Hydrat" des freien Rhodans sich darstellt.

Aus dem Körper $(SCN)_2\,2\,HCl$ ist sie also durch Hydrolyse nach der Gleichung:

$$(SCN)_2\,2\,HCl + H_2O = (SCN)_2H_2O + 2\,HCl$$

hervorgegangen.

$(SCN)_2H_2O$ ist eben wie $(SCN)_2\,2\,HCl$ unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Wie aus seiner Darstellung hervorgeht, ist es in kaltem Wasser verhältnismässig schwer, in heissem erheblich löslich.

Die wässerigen Lösungen geben mit Silber- und Mercurosalzen blassgelbe Niederschläge, die in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind.

III. Über die Struktur der neuen Verbindungen.

Die Versuche über das Verhalten des freien Rhodans gegen Chlorwasserstoff lieferten das Resultat, dass in *absolutem Äther* Rhodan mit HCl zwei additionelle Verbindungen, $(SCN)_2\,2\,HCl$ und $(SCN)_2HCl$, gibt, während in den zwei übrigen benutzten Solvenzien, *Schwefelkohlenstoff* und *Tetrachlorkohlenstoff*, nur erstere entsteht, und ferner, dass die Verbindung $(SCN)_2\,2\,HCl$ durch hydrolytische Einwirkung des Wassers leicht in eine wasserlösliche Substanz $(SCN)_2H_2O$ überzuführen ist.

Die verlockende Aufgabe, durch eingehendere Studien der Reaktionen der neuen Verbindungen über ihre Struktur Licht zu verbreiten, habe ich zur Zeit leider nicht in Angriff nehmen können, indessen scheint es mir, als ob man schon bei dem jetzigen Stande der Untersuchung imstande sei, für gewisse Strukturen der Körper recht schwerwiegende Indizien zu erbringen.

Wenn wir da zunächst die Verbindungen $(SCN)_2HCl$ und $(SCN)_2H_2O$ betrachten, ergeben sich für diese als einzige wahrscheinliche Formeln mit offenen Atomketten.

$N \equiv C - S - S . CCl = NH$ und $N \equiv C - S - S . CO . NH_2$ bezw.

Verbindungen von dieser Konstitution, die somit eine Rhodangruppe an zweiwertigen Schwefel gebunden enthalten können aber unmöglich gegen Wasser beständig sein, sondern müssen damit Rhodanwasserstoff und höchstwahrscheinlich auch Schwefel abspalten.

Allein $(SCN)_2HCl$ und $(SCN)_2H_2O$ werden in keiner Hinsicht von Wasser verändert, und die obenstehenden Formeln sind daher ohne Bedenken zu verwerfen.

Man wird somit zu der Annahme genötigt, dass die fraglichen Stoffe *zyklische* Struktur besitzen.

Dasselbe gilt dann wahrscheinlich auch für $(SCN)_2$ 2 HCl, die Muttersubstanz des "Rhodanhydrats".

Einen Anhaltspunkt beim Suchen nach geeigneten heterozyklischen Strukturen für die drei Verbindungen lieferten zwei Versuche mit dem Körper $(SCN)_2H_2O$.

Als ich zwecks Entscheidung darüber, ob der Verbindung Säurecharakter zukäme, sie mit Natronlauge behandelte, löste sie sich zwar auf, allein die Lösung schied sofort freien Schwefel aus. Eigentümlicherweise wurde der Schwefel beim Erwärmen mit der alkalischen Flüssigkeit wieder aufgenommen, und eine ganz klare Lösung resultierte.

Beim Behandeln des "Rhodanhydrats" mit einer wässerigen Cyankaliumlösung trat glatte Auflösung ein; nach Ansäuern waren in der Lösung erhebliche Mengen von Rhodanwasserstoff nachzuweisen.

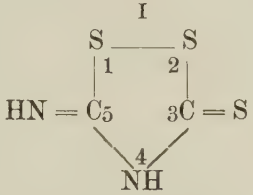
Diese beiden Reaktionen, von denen besonders erstere höchst bemerkenswert erscheint, gibt nun noch eine heterozyklische Verbindung, die sogenannte *Persulfocyansäure,* auch *Xanthanwasserstoff* genannt, von der empirischen Formel $(SCN)_2H_2S$.

Diese seit lange bekannte Verbindung — sie wurde von Wöhler entdeckt — entsteht bei freiwilliger Zersetzung des Rhodanwasserstoffs in konzentrierter wässeriger Lösung:

$$3\,HSCN = HCN + H_2S_3C_2N_2.$$

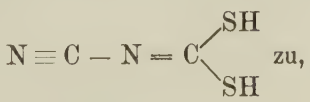
Xanthanwasserstoff kristallisiert in goldgelben Nadeln, schmilzt nicht ohne Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol schwerlöslich, in Eisessig etwas leichter löslich. Seine Struktur wurde durch Hantzsch und Wolvekamp[1] völlig aufgeklärt; die Verbindung ist als *5-Imido- 3 Thiocarbonyl- 4 . 5 Dihydro- 1 . 2 . 4 Dithioazol* oder kürzer als *Thiocarbimidodithioazolidin* zu formulieren (Formel I).

I



Wie das Rhodanhydrat spaltet Xanthanwasserstoff bei Behandlung mit NaOH oder KOH Schwefel ab. Dabei wird der heterozyklische Ring zersprengt, und es entsteht ein Alkalisalz der s. g. *Dithiocyansäure* von der Zusammensetzung $H_2S_2C_2N_2$.

Der Dithiocyansäure kommt die Struktur



zu,

was sich aus ihrer Synthese aus *Cyanamid* und *Schwefelkohlenstoff* in alkalischer Lösung ergibt (Hantzsch, o. a. O.).

Die alkalische Lösung von Dithiocyansäure nimmt indessen den abgeschiedenen Schwefel allmählich wieder auf und liefert, einen neuen 5-gliedrigen Ring schliessend, das Alkalisalz einer mit Xanthanwasserstoff isomeren Säure.

---

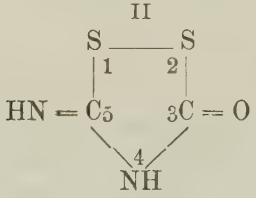
[1] Ann. **331**, 271 (1904).

Dieses Verhalten des Xanthanwasserstoffs gegenüber Alkali: erst Abspalten eines Schwefelatoms und dann vollständiges Aufnehmen des abgespalteten, erscheint mir so eigenartig, dass, wenn dasselbe sich bei einer Verbindung wiederholt, deren empirische Formel sich von derjenigen des Xanthanwasserstoffs nur dadurch unterscheidet, dass ein Schwefelatom im letzteren im ersteren gegen ein Sauerstoffatom vertauscht ist, kaum ein Zweifel darüber obwalten kann, dass hier eine weitgehende Strukturähnlichkeit vorhanden ist.

Der Strukturunterschied zwischen dem Rhodanhydrate und Xanthanwasserstoff beschränkt sich deshalb höchstwahrscheinlich darauf, dass die Thiocarbonylgruppe des letzteren in ersterem gegen eine Carbonylgruppe ausgetauscht ist.

Für das Rhodanhydrat ergibt sich somit die Struktur II.

II



Für die endgültige Feststellung der Formel II ist selbstverständlich der Nachweis weiterer Reaktionsanalogien mit Xanthanwasserstoff erforderlich. Es dürfte dies auch keinen besonderen Schwierigkeiten begegnen, da noch zwei für Xanthanwasserstoff eigentümliche Reaktionen bekannt sind.

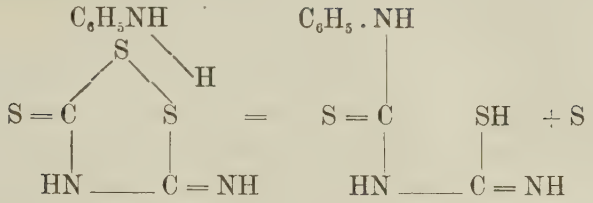
So verwandelt er sich bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in *Thioharnstoff* und *Schwefelkohlenstoff,* wobei der Ring offenbar, teils zwischen den Schwefelatomen, teils zwischen den Atomen 3 und 4, gebrochen wird.

Die ähnliche Behandlung der Verbindung II würde zur Bildung von *Thioharnstoff* und *Kohlenoxysulfid* führen.

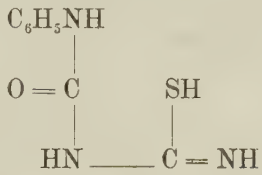
Xanthanwasserstoff geht ferner bei Erhitzen mit *Anilin* unter Schwefelabscheidung in *Phenyldithiobiuret:*

$$C_6H_5NHCSNHCSNH_2$$

über, nach der Gleichung:



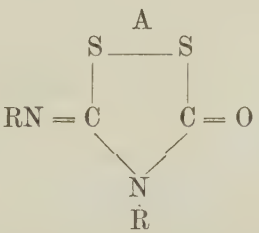
Substanz II muss dementsprechend in



also in *Phenylthiobiuret* umgewandelt werden.

Als Abkömmlinge der Verbindung II sind nach Hantzsch (a. a. O.) die sogenannten *Senföloxyde* $(RNCS)_2O$ aufzufassen.

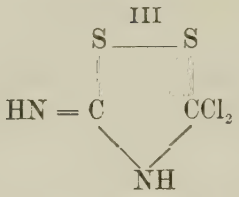
Diese sind durch Hydrolyse der durch Chloraddition an die Senföle zu erhaltenden *Senfölchloride* RNCS . Cl gewonnen. Die Senföloxyde wurden von Freund[1] entdeckt; sie haben nach Hantzsch die Struktur A. Das *Phenylsenföloxyd* z. B. wäre somit als *Diphenylcarbimidodithioazolidin* zu formulieren.



Gesetzt, dass die Formel II der Verbindung $(SCN)_2H_2O$ zukommt, so ist für den Körper $(SCN)_2$ 2 HCl, aus dem ja jener durch Hydrolyse entsteht, die Struktur III abzuleiten.

[1] Ann. **285**, 14.

Die Verbindung wäre somit als *Dichlorimidodithioazolidin* charakterisiert.



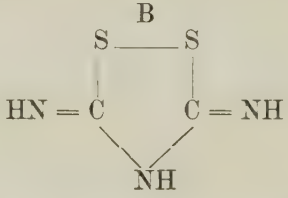
Als Abkömmlinge dieser sind wahrscheinlich die oben erwähnten Senfölchloride zu betrachten. Ihr Übergang in Senföloxyde wäre also dem Vorgange:

$$(SCN)_2\,2\,HCl + H_2O = (SCN)_2H_2O + 2\,HCl$$

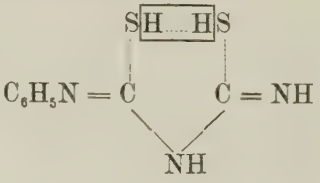
ganz analog.

Wegen der grossen Beweglichkeit der Chloratome in $(SCN)_2\,2\,HCl$ lässt sich vermuten, dass Derivate davon leicht erhältlich sind.

So ist es z. B. keineswegs ausgeschlossen, dass die Chloratome sich gegen die Imidogruppe austauschen lassen, wodurch eine Verbindung von der Konstitution B entstehen muss. Vielleicht lässt sich dieser Austausch durch Einwirkung von ätherischem Ammoniak vollziehen.



Als Monophenylderivat der Verbindung B ist das von Fromm[1] dargestellte *Thiuret* zu formulieren, das durch Oxydation von *Phenyldithiobiuret* mit Jod entsteht:

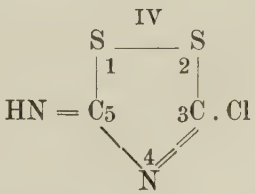


[1] Ann. **275**, 20.

Aus dieser Synthese geht in der Tat auch die Struktur des Thiurets hervor.

Was endlich die Verbindung $(SCN)_2HCl$ betrifft, so ist sie höchst wahrscheinlich gleichfalls ein *Dithioazolderivat.* Für dieselbe bleibt dann nur e i n e Strukturmöglichkeit übrig, und zwar die durch Formel IV wiedergegebene, nach welcher der Körper sich als *Monochlorimidodithioazol* darstellt.

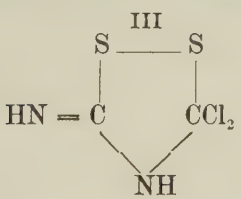
IV



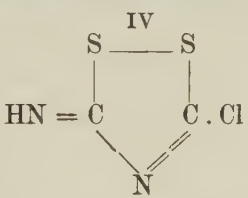
Diese Formel enthält eine doppelte Bindung zwischen den Atomen 3 und 4, und demzufolge muss die Verbindung in gewissem Grade aromatischen Charakter besitzen. Als eine Äusserung davon ist vielleicht die geringe Beweglichkeit des Chloratoms anzusehen; in der Verbindung $(SCN)_2HCl$ lässt sich ja das Chlor nicht durch Wasser abspalten.

In den hier für die Verbindungen $(SCN)_2\,2\,HCl$ und $(SCN)_2HCl$ in Vorschlag gebrachten Formeln III und IV

III



IV



ist die Atomreihe offenbar dieselbe wie im *Dirhodan* $N \equiv C - S . S - C \equiv N$, ein Umstand, der für diese Formeln eine gute Stütze liefert.

Die Vorgänge, nach welchen die Körper $(SCN)_2\,2\,HCl$ und $(SCN)_2HCl$ aus Rhodan und Chlorwasserstoff entstehen,

können nicht mit einander kombiniert sein, sondern müssen einen gleichzeitigen Verlauf haben. Andernfalls müssten $(SCN)_2\,2\,HCl$ und $(SCN)_2HCl$ in direkter genetischer Beziehung zu einander stehen, was aber tatsächlich nicht zutrifft.

Es ist nämlich nicht möglich, durch Anlagerung von HCl in absolutem Äther an $(SCN)_2HCl$ die Verbindung $(SCN)_2\,2\,HCl$ herzustellen, und ebensowenig gelingt es, durch Äther letzterem HCl zu entziehen.

Das gleichzeitige Entstehen der Körper $(SCN)_2\,2\,HCl$ und (SCN)HCl lässt sich folgendermassen interpretieren.

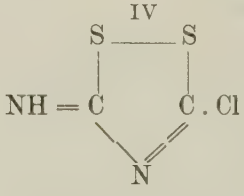
Es lagern sich zunächst 2 Moleküle HCl an Dirhodan an, wodurch letzteres in ein *Diimidchlorid* von der Struktur

$$\overset{1}{NH}=\overset{2}{C}Cl-\overset{3}{S}-\overset{4}{S}-\overset{5}{C}Cl=\overset{6}{NH}$$

übergeführt wird. Dieses Imidchlorid erleidet alsdann nach zweierlei Richtungen hin weitere Veränderungen.

Die eine, die in *Äther*, nicht aber in Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff sich abspielt, vollzieht sich in der Weise, dass C-Atom 2 und N-Atom 6 unter Abspaltung eines Moleküls HCl und Schliessen eines 5-gliedrigen Ringes mit einander verknüpft werden, woraus die Verbindung $(SCN)_2HCl$ von der Struktur IV hervorgeht.

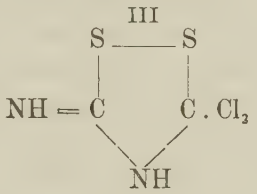
IV



Bei dem zweiten Vorgange, der in beliebigen Solvenzien stattfindet, werden ebenfalls C^2 und N^6 unter Ringschluss mit einander verbunden, allein in diesem Falle findet keine Abspaltung von Chlorwasserstoff statt, sondern Cl^2 wird nur zu C^5 verschoben.

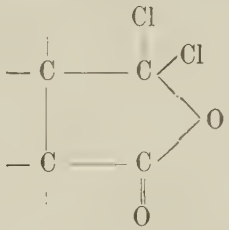
Dieser Vorgang führt also zu der Verbindung $(SCN)_2\,2\,HCl$ von der Struktur III.

III

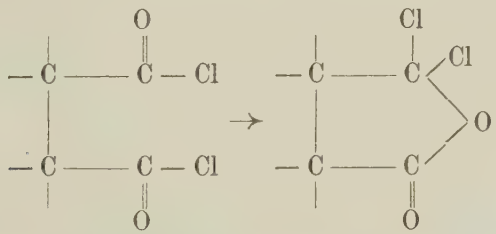


Beispiele vom Umlagerungen unter Ringschluss, die der letzteren ganz analog sind, bieten die Chloride derjenigen 2-basischen Carbonsäuren, die ihre Carbonylgruppen in der Stellung 1—4 halten, wie *Succinylchlorid* und *Phtalylchlorid.*

Diese reagieren in den meisten Fällen, als ob die Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden wären, weshalb man ihnen die Struktur:



beigelegt hat. Da diese Säurechloride aus den entsprechenden Säuren entstehen, also aus Verbindungen, die zweifellos offene Atomketten enthalten, so muss der Übergang von Säure in Chlorid von Ringschluss und Verschiebung eines Chloratoms im Sinne:



begleitet sein. Da nun die Imidchloride sich als die den Säurechloriden entsprechenden Imidokörper darstellen

— der Carbonylsauerstoff ist ja nur gegen die Imidogruppe ausgetauscht worden — so erscheint es recht plausibel, dass auch an denjenigen Diimidchloriden, deren Carbimidogruppen durch 2 Atome von einander getrennt sind, eine ähnliche Neigung zum Ringschluss zum Vorschein kommen wird. Von diesem Gesichtspunkte aus würde eine Untersuchung über das Verhalten der *Nitrile zweibasischer Säuren* gegen Chlorwasserstoff von erheblichem Interesse sein.

Zur Frage von der Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften des freien Rhodans.

In der Charakteristik des freien Rhodans als chemisches Individuum, die im vorstehenden entworfen wurde, ist der frappanteste und zugleich dominierende Zug die grosse Neigung des Rhodans, sich als ganzes Gebilde mit Metallen und anderen Stoffen zu Thiocyaniden zu verbinden.

Ein Gegenstück zu dieser Reaktionsbegierde bieten nur die eigentlichen Halogene dar, weshalb die Auffassung des Rhodans als ein zusammengesetztes Halogen besonders wohlbegründet erscheint.

Es drängt sich nun die Frage auf, durch welche Eigentümlichkeiten in der Struktur des Rhodans diese auffallende Ähnlichkeit mit den Halogenen bedingt wird.

A priori ist darauf keine bestimmte Antwort zu geben, es soll aber im folgenden versucht werden auseinanderzusetzen, wie dieses Problem von theoretischer und experimenteller Seite anzugreifen ist.

Es wurde oben (S. 128) hervorgehoben, dass Rhodan in seinen Lösungen wahrscheinlich als Cyandisulfid oder schlechthin als Dirhodan von der Struktur

$$N \equiv C - S - S - C \equiv N$$

vorhanden ist. Dieses Dirhodan stellt ein Disulfid des normalen Cyans dar, in dem die einfache Bindung zwischen den Schwefelatomen ausserordentlich locker sein muss.

Es erübrigt also zu entscheiden, worin die Ursache dieser Valenzauflockerung zu suchen ist.

Ganz zwanglos stellt sich da ein Vergleich des Rhodans mit den *Hexaaryläthanen* und den *Tetraarylhydrazinen* ein.[1]

Diese Körper, die in festem, kristallisiertem Zustande den Charakter von gesättigten Kohlenwasserstoffen bezw. Hydrazinen zeigen, weisen in Lösung eine so ausserordentlich grosse chemische Aktivität auf, dass es scheint, als ob die Valenzkräfte, mit denen die Kohlenstoff- bezw. Stickstoffatome sich gegenseitig sättigen, gänzlich ausgelöscht seien.

Für einige Hexaaryläthane, wie *Hexabiphenyläthan*, gelang in der Tat durch Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege der Nachweis, dass die Äthankette in zwei *Triarylmethyle* im Sinne:

$$R_3C \,.\, CR_3 \rightleftarrows 2\, R_3C —$$

dissoziiert ist.

Für das eigentümliche Verhalten der Hexaaryläthane und der Tetraphenylhydrazine in Lösung ist zu mehreren Erklärungsarten gegriffen worden; die einzige Theorie, die den Tatsachen genügend Rechnung trägt, ist, wie mir scheint, die zuerst von Thiele[1] und später von Werner[2] entwickelte Theorie der Affinitätsverteilung, die auf die Anschauungen Thieles von der Teilbarkeit der Valenz bauet.

Nach dieser ist die Schwächung der die Kohlenstoff- bezw. Stickstoffatome verknüpfenden Valenzen dadurch bedingt, dass die an Kohlenstoff bezw. Stickstoff angehäuften Aryle ihrer ungesättigten Natur wegen nicht nur die ihnen gebotenen 3 bezw. 2 Valenzen der zentralen Atome absättigen, sondern auch einen Bruchteil der 4:ten bezw. 3:ten Valenz letzterer beanspruchen.

---

[1] Über diese vgl. Schmidlin: Das Triphenylmethyl, Stuttgart 1914, sowie Wieland: Die Hydrazine, Stuttgart 1913.
[2] Ann. **319**, 134 (1901) **306**, 126 Anm. 54.
[3] Ber. **39**, 1282 (1906).

Die zentrale Bindung der Äthan- und Hydrazinketten wird somit ganz bedeutend geschwächt, unter Umständen soweit, dass die Kette nicht weiter zu existieren vermag, sondern symmetrisch zerrissen wird.

Die Fähigkeit, eine derartige Valenzverschiebung hervorzubringen, ist wahrscheinlich nicht auf Radikale beschränkt, die aromatische Kerne enthalten, sondern dürfte eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Gruppen sein.

Allein diese Verschiebung erreicht nur in Ausnahmefällen einen so grossen Betrag, dass sie in auffallend grosser chemischer Aktivität zum Vorschein kommt.

Über die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit ein ungesättigtes Radikal eine Valenzverschiebung in obigem Sinne in erheblicherem Betrage bewirke, ist nichts bekannt. Soviel hat sich jedoch herausgestellt, dass zwischen den Äthanen und den entsprechenden Hydrazinen keineswegs Parallelismus bezüglich der Intensität der Valenzauflockerung besteht.

Wie sich aus einer neuerdings erschienenen Untersuchung von Lecher[1] ergeben hat, ist auch bei den Schwefelanaloga der Hexaaryläthane und Tetraarylhydrazine, den Aryldisulfiden vom Typus R.S—S.R eine auflockernde Wirkung der Aryle auf die Schwefel-Schwefel-Bindung zu verspüren.

So reagieren in siedendem Xylol *Phenyldisulfid,* $C_6H_5 . S — S . C_6H_5$ und *Dimethylaminophenyldisulfid*

$$(CH_3)_2N . C_6H_4 . S — S . C_6H_4 . N(CH_3)_2$$

glatt mit metallischem *Natrium* und liefern die entsprechenden Mercaptide; letzteres Disulfid greift unter denselben Bedingungen sogar flüssiges *Bleiamalgam* an und gibt das entsprechende Pb-Mercaptid.

[1] B. **48**, 524 (1915).

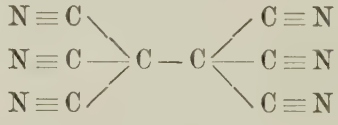
Es lässt sich meines Erachtens kaum in Zweifel ziehen, dass die auffällige Reaktionsfähigkeit der Hexaaryläthane, Tetraphenylhydrazine und Aryldisulfide im Grunde eine und dieselbe Erscheinung ist, die in der oben erörterten Theorie der Affinitätsverteilung einen angemessenen Ausdruck findet.

Wie aber schon hervorgehoben wurde, ist es keineswegs wahrscheinlich, dass die valenzzerstreuende Wirkung der Aryle ein Spezifikum dieser ist, sondern sie dürfte vielmehr eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Radikale darstellen.

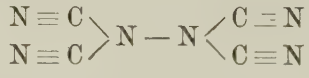
Das normale Cyanradikal —C≡N bietet nun ein Beispiel einer stark ungesättigten Gruppe, die, wie aus dem Verhalten vieler organischen Cyanide erhellt, in anderer Hinsicht kräftig reaktivierende Wirkungen auszuüben vermag.

Von ganz besonderem Interesse wäre daher die Entscheidung der Frage, ob die Cyananaloga der Hexaaryläthane und Tetraarylhydrazine sich chemisch indifferent verhalten, oder ob sie nicht vielmehr Verbindungen von grosser Reaktivität darstellen.

Selbstverständlich darf nicht präsumiert werden, dass *Hexacyanäthan:*



und *Tetracyanhydrazin:*



in letzterem Falle denselben chemischen Charakter wie ihre Arylanaloga zeigen werden.

Während das *Triphenylmethyl* z. B. als ein schwach basisches Radikal erscheint, dürften *Tricyanmethyl* und *Dicyanstickstoff* vielmehr von negativem Charakter sein,

da die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, *Tricyanmethan* oder *Cyanoform*, $(CN)_3CH$ und *Dicyanimid*, $(CN)_2NH$ ausgesprochene Säuren sind.

Nach Messungen von Hantzsch[1] ist Cyanoform in wässeriger Lösung etwa gleich stark wie Trichloressigsäure dissoziiert; für das Dicyanimid liegen keine Messungen vor, da dieses erst neuerdings von mir durch Zersetzung des in Wasser suspendierten nach einem von Bannow[1] angegebenen Verfahren gewonnenen Silbersalzes, $AgN(CN)_2$, mit Schwefelwasserstoff als wässerige, stark saure Lösung dargestellt wurde.

Wie die Synthesen des Hexacyanäthans und des Tetracyanhydrazins aus den Wasserstoffverbindungen der freien Radikale am zweckmässigsten durchzuführen sind, ist schwer vorherzusagen; es lässt sich jedoch denken, dass sie nach einem von Wieland[2] für die Darstellung von Tetraarylhydrazinen aus den entsprechenden *Diarylaminen* eingeführten Verfahren, Oxydation mit *Bleiperoxyd* in organischen Solvenzien, sich vollführen lassen:

$$(CN)_2N\boxed{H + O + H}N(CN)_2 = (CN)_2N \cdot N(CN)_2 + H_2O$$

Gesetzt, dass die fraglichen Verbindungen zu erhalten seien, und dass sie sich als Stoffe von eminenter Reaktivität darstellen, die z. B. Metalle in Salze von Cyanoform und Dicyanimid überführen, so wäre damit erstens ein augenfälliger Parallelismus bezüglich der reaktivierenden Wirkungen der Cyan- und Arylradikale festgestellt, und zweitens auf die Halogennatur des Cyandisulfids, d. h. des Rhodans, ein neues Licht geworfen.

Da nämlich das Rhodan das Schwefelanalogon des Hexacyanäthans und des Tetracyanhydrazins darstellt, wäre seine auffallende Reaktionsfähigkeit danach keine einzelstehende Erscheinung, sondern das Rhodan nur ein Glied einer ganzen Reihe gleichartiger Verbindungen.

[1] B. **32**, 643 (1899).
[2] B. **4**, 253 **13**, 2201 (1880).
[3] B. **39**, 1499 (1906).

Wenn das Hexacyanäthan und das Tetracyanhydrazin hingegen als verhältnismässig indifferente Körper erscheinen würden, die namentlich kein Halogenverhalten zum Vorschein bringen, so würde daraus erhellen, dass die supponierte Analogie bezüglich valenzauflockernde Wirkung zwischen Cyan und den Arylen tatsächlich nicht zutreffe, und ferner, dass die Halogennatur des Rhodans mit dem Disulfidtypus

$$R.S—S.R$$

aufs engste verknüpft sei.

Es erübrigte dann zu entscheiden, ob diese Halogennatur eine spezifische Äusserung der Schwefel-Cyangattung sei, oder ob nicht etwa eine Substitution einerseits des *Cyans* durch ein analog gebautes Radikal, andererseits des *Schwefels* durch andere bivalente Metalloide sich ohne gänzliches Verwischen des Halogencharakters durchführen liesse.

Von Radikalen, die hinsichtlich molekularen Baues als dem Cyan analog dastehen, kennt man zur Zeit nur ein einziges, das *Acetylenradikal*

$$CH \equiv C —$$

Wie das Cyan hält dieses 2 Atome mit einander in dreifacher Bindung verknüpft; das eine ist in beiden Kohlenstoff, das zweite wird im Cyan durch ein einfaches Stickstoffatom, im Acetylen durch mit einem Wasserstoffatom beladenem Kohlenstoff dargestellt.

Es lässt sich nun denken, dass die spezielle Form eines ungesättigten Radikals, die gegenwärtig in der dreifachen Bindung zweier Atome ihren Ausdruck findet, eine derart starke valenzverschiebende Wirkung hervorzubringen vermag, dass lediglich daraus die ungemein leichte Spaltbarkeit der Schwefel-Schwefelbindung im Cyandisulfid sich ableiten liesse.

Inwiefern diese Annahme den Tatsachen entspricht, würde leicht zu erledigen sein, falls es gelänge, die Verbindung

$$CH \equiv C . S . S . C \equiv CH$$

also das *Dithioacetylen* oder allgemein Verbindungen,

$$R . C \equiv C . S . S . C \equiv C . R$$

wo R ein gesättigtes aliphatisches Radikal darstellt, der Synthese zugänglich zu machen.

Es sind aber bisher keine Schwefelderivate des Acetylens, in denen der Schwefel direkt an die Acetylenbindung angeschlossen ist, dargestellt worden, weshalb es recht schwierig erscheint, einen nicht gerade zu verwickelten Weg für diese Synthese vorzuzeichnen.

Vielleicht wäre es jedoch mit Zuhilfenahme des freien Rhodans möglich, den Schwefel mit dem Acetylenkohlenstoff zu verbinden.

Die *Silbersalze* der Acetylene lassen sich nämlich durch Einwirkung von Jod glatt in *Jodacetylene* überführen, so entsteht z. B. aus *Allylensilber,* $CH_3C \equiv C.Ag$ und Jod in ätherischer Lösung das *Jodallylen* nach der Gleichung:

$$CH_3C \equiv C . Ag + J_2 = CH_3C \equiv C . J + AgJ$$

Wegen der grossen Ähnlichkeit im chemischen Verhalten des Jods und des Rhodans lässt sich präsumieren, dass Rhodan mit Monosilberacetyliden, z. B. mit Allylensilber, ex analogia *Thiocyanallylen* liefern werde:

$$CH_3C \equiv C . Ag + (SCN)_2 = CH_3C \equiv C . SCN + AgSCN$$

Wie sich aus einem in kleinem Masstabe angestellten Versuche, bei dem Allylensilber der Einwirkung von Rhodan in Schwefelkohlenstoff ausgesetzt wurde, ergab, wird das Allylensilber tatsächlich von Rhodan angegriffen; das aus der Lösung isolierte Reaktionsprodukt, ein stechend, lauchartig riechendes Öl, konnte jedoch der geringen Ausbeute wegen nicht der für die Analyse nötigen Reinigung unterworfen werden.

Vom *Thiocyanallylen,* in dem der Schwefel direkt mit dem Acetylenkohlenstoff verbunden ist, würde man zum *Dithioallylen* gelangen, falls es gelänge der Verbindung das Cyan in irgendeiner Weise zu entziehen, ohne dabei die Allylengruppen zu affizieren.

Bei den meisten Alkylthiocyaniden ist das Cyan durch Einwirkung von alkoholischem K_2S abzulösen; es geht dabei in KSCN über, und der Rückstand kommt als Alkyldisulfid R . S — S . R zum Vorschein.

Zweckmässiger dürfte es jedoch sein, die Cyanentziehung mit Hilfe von metallischem *Natrium* zu vollziehen. Nach einer Angabe A. W. Hofmanns[1] bewirkt Na eine glatte Zerlegung des *Äthylrhodanids* in *Äthyldisulfid* und *Cyannatrium*.

Meines Erachtens ist es indessen recht unwahrscheinlich, dass die formale Übereinstimmung des Acetylens mit dem Cyan ausreichend ist, um den Acetylendisulfiden denselben chemischen Charakter zu verleihen wie dem Cyandisulfid.

Die Reaktivität des letzteren dürfte vielmehr in einer Eigentümlichkeit der Cyangruppe stecken, wobei allerdings der ungesättigte Charakter dieses Radikals von massgebender Einfluss bleibt.

Viel heller sind dann die Aussichten durch Austausch des Schwefels im Cyandisulfid

$$N \equiv C - S - S - C \equiv N$$

gegen andere bivalente Metalloide zu dem Rhodan vergleichbaren Verbindungen zu gelangen.

Als Schwefelsubstituenten können dabei nur die s. g. *Amphide* in Betracht kommen und von diesen eigentlich nur *Sauerstoff* und *Selen*, da die Ähnlichkeit des *Tellurs* mit den übrigen eine vorwiegend formale ist.

Für die Gewinnung des dem Cyandisulfid analogen *Cyanperoxyds*

$$N \equiv C - O - O - C \equiv N$$

ist es mir zur Zeit nicht möglich ein einigermassen plausibles Verfahren anzugeben.

[1] B. **1**, 184.

Die Heranziehung der bei der Rhodanherstellung so gut bewährten Methode: *Vertreiben des freien Radikals aus seinen Metallsalzen durch Halogene,* scheitert an der völligen Indifferenz der Cyanate gegenüber Halogenen in organischen Solvenzien, und die Gewinnung der Verbindung aus Cyansäure vermittels Oxydation daran, dass dieser Säure aller Wahrscheinlichkeit nach die Struktur $HN=C=O$ zu erteilen ist.

Als fast einzige Möglichkeit für die Darstellung bleibt dann das Anlagern von *Peroxydsauerstoff* an Cyan übrig, ob dies gelingen wird, ist aber mehr als zweifelhaft.

Ein Versuch zur Gewinnung des *Cyandiselenids*

$$N\equiv C-Se-Se-C\equiv N$$

ist schon früher angestellt worden und zwar von demselben Forscher, R. Schneider,[1] der die Synthese des Cyandisulfids aus *Chlorschwefel* S_2Cl_2 und *Silbercyanid* versuchte (S. 6 .

Für die Darstellung von Cyandiselenid wurde ein völlig analoges Verfahren benutzt, es wurde *Selenbromür,* Se_2Br_2, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit AgCN in Reaktion gebracht.

Der zu erwartende Vorgang wird durch die Gleichung:

$$Se_2Br_2 + 2\,AgCN = 2\,AgBr + Se_2(CN)_2$$

wiedergegeben.

Als Reaktionsprodukt liess sich aus dem Schwefelkohlenstoff eine in farblosen oder schwach gelblichen Blättern anschiessende Substanz isolieren, deren Zusammensetzung nach der Angabe Schneiders mit der Formel $Se_2(CN)_2$ genügend übereinstimmte.

Über das chemische Verhalten des Körpers sind die Mitteilungen Schneiders recht spärlich, er soll jedoch gegen Wasser empfindlich sein und namentlich von heissem Wasser rasch in rotes *Selen, selenige Säure* und *Cyanwasserstoff* zersetzt werden.

[1] Pogg. **129**, 634 (1866).

Indessen muss es vorläufig dahingestellt bleiben, ob der von Schneider isolierte Körper wirklich das Cyandiselenid darstellte.

Wie in dem geschichtlichen Abschnitte hervorgehoben wurde, führten die Bestrebungen Schneiders, durch Wechselwirkung von S_2Cl_2 und AgCN zum Cyandisulfid zu gelangen, nicht zum Ziel, sondern lieferten etwa äquimolekulare Gemenge von *Cyansulfid* $(CN)_2S$ und *Cyantrisulfid* $(CN)_2S_3$.

Es lässt sich daher wohl denken, dass die Verhältnisse beim Selen ähnlich liegen, dass also bei der Einwirkung von Se_2Br_2 auf AgCN, statt *Cyandiselenid* ein Gemenge von *Cyanselenid*, $(CN)_2Se$, und *Cyantriselenid*, $(CN)_2Se_3$, beides bekannte Verbindungen,[1] entsteht.

Den sichersten und zugleich einfachsten Weg zur Gewinnung des Cyandiselenids dürfte die von mir für die Darstellung des freien Rhodans inaugurierte Methode darbieten.

Die den Sulfocyaniden hinsichtlich der empirischen Zusammensetzung analogen Selenocyanide zeigen nämlich auch in ihrem chemischen Verhalten mit diesen die grösste Übereinstimmung, weshalb über die gleichartige Struktur der beiden Körperklassen kein Zweifel obwalten kann.

Wo eine Reaktion in der Sulfocyanreihe sich durchführen lässt, ist meistens auch die entsprechende Selenocyanreaktion möglich; etwaige Abweichungen sind in der Regel auf eine geringere Beständigkeit der Selenocyanide zurückzuführen.

Als relativ beständige anorganische Selenocyanide sind besonders das in Wasser eben wie Rhodankalium äusserst lösliche Kaliumsalz KSeCN, das weisse, in verdünnten Säuren unlösliche, in Ammoniak fast unlösliche Silbersalz AgSeCN sowie das ebenfalls schwerlösliche zitronengelbe Bleisalz $Pb(SeCN)_2$ zu verzeichnen.

Die beiden letzteren dürften für die Herstellung des Cyandiselenids besonders gut geeignet sein; werden sie in organi-

[1] Verneuil, A. Ch. [6] **9**, 328 (1886).

schen Flüssigkeiten der Einwirkung von Brom unterworfen, wird sicher der Vorgang:

$$2\,AgSeCN + Br_2 = 2\,AgBr + (CN)_2Se_2$$

sich abspielen.

Der Isolierung des Cyandiselenids aus seinen Lösungen dürften sich keine besonderen Schwierigkeiten entgegenstellen, da dem grösseren Atomgewicht des Selens entsprechend der Schmelzpunkt der Verbindung höher als derjenige des Rhodans sein soll.